

高等学校教学用书

物理化学学习指导

张积树　孟阿兰　葛晓萍　编

考研必备

化学工业出版社
教材出版中心



ISBN 7-5025-3816-X/G · 1012
定 价：28.00 元

高 等 学 校 教 学 用 书

物理化学学习指导

张积树　孟阿兰　葛晓萍　编





化 学 工 业 出 版 社
教 材 出 版 中 心
·北 京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

物理化学学习指导/张积树 孟阿兰 葛晓萍 编 北京：
化学工业出版社，2002.7
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-3816-X

Ⅰ.物… Ⅱ.①张… ②孟… ③葛… Ⅲ.物理化
学-高等学校-教学参考资料 Ⅳ.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2002）第 027343 号

高等学校教学用书
物理化学学习指导
张积树 孟阿兰 葛晓萍 编
责任编辑：杨 菁
责任校对：郑 捷
封面设计：郑小红
*
化学工业出版社
教材出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 18¼ 字数 454 千字
2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3816-X/G·1012
定 价：28.00 元

前　　言

物理化学是一门理论性很强的学科，所涉及的基本概念多而且抽象，公式多、推导复杂、应用条件严格，内容系统性强，在学习过程中尤其感到做题难。历届学生在考研时，物理化学往往得分不高。在多年的教学实践中我们体会到，学习好物理化学，关键在于准确、深入地理解基本概念，掌握各主要公式的适用条件，能灵活运用物理化学的基本原理去分析和解决实际问题。

《物理化学学习指导》是一本用于学生学习特别是考研复习的教学参考书。本书内容包括各章的主要内容辨析、主要公式及其适用条件、例题解析、习题及参考答案。这些例题和习题，相当一部分是各院校硕士研究生入学考试题。

各章的主要内容辨析，就各章的基本概念、重点和难点内容进行了比较深入的探讨，以使学生更易掌握基本概念的主要涵义，对重点和难点内容以及这些内容之间的内在联系有更加系统的理解和掌握。

主要公式及其适用条件，则就各章的主要公式进行必要的解释，特别是对使用它们所适用的条件进行了较为详细的说明。这样可以使同学们更加准确地掌握和更加灵活地应用这些公式。

例题解析是本书的主要内容，它选择的题目由浅入深，既有单一正确使用公式即可解决的例题，更有相当数量的例题是本章内甚至联章的综合题，编者力图引导读者正确运用基本概念，准确而又灵活地分析题意，在解题过程中对物理化学系统内容有更充分的理解，从而更好地掌握解题方法。

习题及参考答案也是本书的主要内容，它是建立在以上三部分内容的基础上，为了考察同学运用基本概念和主要公式来解决问题的能力层次，在参考答案中把解题的主要步骤都列了出来，从这些主要步骤就可以清楚地反映出解题思路，也有利于帮助同学们对自己解题的能力层次和正误程度有一个较为准确的自我判断，从而使自己的学习更有针对性。

在编写本书时严格执行国家标准及国际标准（ISO）关于物理量表示方法及运算规则的规定。采用压力 $p^{\ominus}=100\text{kPa}$ 作为标准压力。

本书可供理工科大学、综合大学、高等师范院校及其他大专院校有关专业教师备课参考及研究生考生复习。本书由张积树教授统稿，各章主要撰稿人是：孟阿兰副教授（1、2、3章），葛晓泮副教授（7、8、9章），任志华副教授（4、5章）和张积树教授（6章）。

青岛科技大学物理化学教研室全体教师都对如何编好本书提出了许多指导性意见，在此表示衷心感谢。

本书是山东省教学改革试点课程系列教材之一，一直受到山东省教育厅、学校各级领导的关注和支持，编者对在本书出版过程中给予各种帮助和支持的所有人士一并表示感谢。

由于编者水平所限，书中错误与不当之处在所难免，希望得到广大读者的批评指正。

编　者

2002 年 4 月于青岛

目　　录

第 1 章 热力学基础

1.1 主要内容辨析

1.1.1 系统与环境

热力学中把所研究的对象（物质及其空间）称为系统。而把除系统外与系统有密切联系的物质及其所在空间称为环境。这里所说的联系是指能量或物质交换。需要注意以下几点。

① 系统与环境的划分是人为的，他们的选取要为研究目的服务，但一经确定，在研究中就不能随意变更系统和环境的范围，否则会出现矛盾。

② 系统与环境间可以有也可以没有实际界面存在。环境必须是与系统有相互影响的有限部分，他们是宏观的系统与环境——既无统计涨落，又非无限大的情况。

③ 根据系统与环境间的联系不同，可将系统分为三类：敞开系统；封闭系统；孤立系统。由于自然界中的一切事物总是相互联系、相互影响的，因此孤立系统是一种假想的系统，实际并不存在，但实践中可以把受环境影响很小的系统近似看作孤立系统。此外，若将非孤立系统与对其有影响的那一部分环境加在一起，构成一个新系统，则此新系统可看作是孤立系统，这是应用熵判据时常用的处理方法。

还须强调指出，选择系统是求解热力学习题的第一步，也是非常关键的一步。系统选择不当，将会使求解陷入困境从而不得其解。然而，很难说出一个选取系统的通用方法，只能通过对具体问题具体分析得到。

1.1.2 状态、状态函数与过程量

系统一切宏观性质（包括物理性质、化学性质）的综合称为状态。一个确定的系统具有一定状态，描述状态的宏观量被称为系统的热力学性质。热力学性质可分为容量性质和强度性质两大类。前者与系统的量有关，在一定条件下具有加和性，如质量、热力学能、熵等；后者与系统的量无关，不具有加和性，如温度、压强等。容量性质与强度性质在一定条件下可以相互转化，如 $V_m = V/n$，$\rho = m/V$ 等。

系统的热力学性质由系统所处的状态决定，是系统状态的单值函数，因此又称为状态函数。状态函数的特点是：状态一定，状态函数的值一定；状态改变，状态函数的改变值只与始终状态有关，而与变化途径无关。这表明状态函数是单值、连续、可微函数。

系统的状态函数很多，但确定一个系统的状态并不需要测定所有的状态函数，因为各状态函数间存在内在联系。描述系统状态所需的最少状态函数数取决于系统的复杂程度。对纯物质单相封闭系统，只需指定物质的量及任意两种性质，任意状态函数通常表示为：$X = X(n, T, p)$；而对多组分单相系统：$X = X(T, p, n_A, n_B, \cdots\cdots)$；对于更复杂的系统，则需要更多的变量才能确定系统的状态。

状态函数与过程量是两类完全不同的物理量。前者是系统的属性，用于描述系统的状态，而后者是过程的属性，用于描述过程。计算状态函数增量时，只需考虑始、终状态，求解比较简单。且在计算状态函数增量时，若给定过程不能或不易求得，可设计过程进行计算，如设计过程计算 ΔU、ΔH、ΔG 等。而过程量是不可以设计过程计算的，因为对于不

同的过程，过程量的值可能不同。我们所接触的最典型的过程量是热和功，它们只有在过程进行中才有意义，一旦过程结束，就谈不上功和热的存在。

但在某些特定条件下，过程量与状态函数增量相等，因此我们可以通过确定状态函数的增量来确定过程量，使求解变得简单、可行。例如，封闭系统等温、等压、无非体积功过程 $Q=\Delta H$．从数据表中可以查得 0℃、101.3kPa 下冰的熔化热 $\Delta_{fus}H_m$ 及冰、水的等压摩尔热容 $C_{p,m}$（H_2O，s）和 $C_{p,m}$（H_2O，l），设计过程可求得同压其他温度下冰熔化为水的热效应：$Q=\Delta H=n\Delta_{fus}H_m(273K)+\int_{273K}^{T}\Delta_s^l C_p dT$。

1.1.3 常用数学关系式

（1）全微分与偏导数关系式

若函数 $z=z(x, y)$，则其全微分为

$$dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

（2）交差微分相等

将上式写成

$$dz=Mdx+Ndy$$

则

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

式中

$$M=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y,\quad N=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

（3）链关系式

若 $z=z(x, y)$，$y=y(x, w)$，$z=z(x, w)$，则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_x=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x$$

（4）倒数关系式

若 $x=x(y, z)$，$y=y(x, z)$，则

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z^{-1}$$

（5）循环关系式

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1$$

1.1.4 可逆过程

系统经某一过程由始态变化到终态，如果能使系统和环境都复原（即系统回到原来状态，同时消除了原过程对环境产生的一切影响，环境也复原），则称该过程为可逆过程。反之，称为不可逆过程。

可逆过程具有以下特点。

（1）过程进行的推动力无限小，因而过程的速度无限慢，所需的时间无限长。

（2）可逆过程由一连串无限接近于平衡的状态所组成，所以在可逆过程中的任何时刻系统内部各部分的性质都可以认为是均匀一致的，只有在可逆过程中才能处处使用状态方程（对不可逆过程，只有始态和终态才能使用状态方程，而在变化当中不能使用状态方程）。

（3）沿着可逆过程的逆过程能使系统和环境都复原。若以 Q_r、W_r 分别表示可逆过程的热和功，以 Q_r' 和 W_r' 表示沿逆过程使系统复原的热和功，则 $Q_r=-Q_r'$，$W_r=-W_r'$。

(4) 一定条件下，在确定的始终态间，可逆过程系统对环境作功最大，或环境对系统作功最小。例，若在确定的始终之间存在多个等温过程，则其中的等温可逆膨胀过程系统对环境作功最大，或其中等温可逆压缩过程环境对系统作功最小；从同一始态出发，经过多种绝热过程达到相同的终态压力或体积（绝热过程 $Q=0$，$W=\Delta U$，过程不同 W 值不同，ΔU 不同，因此不同的绝热过程不可能达到相同的终态），则以可逆膨胀过程系统对环境作功最大，或可逆压缩过程环境对系统作功最小。不同的可逆过程，作功不同。如系统从同一始态出发分别经等温可逆和绝热可逆膨胀至相同的终态体积或压力，则等温可逆过程系统对外作功大（可以证明在 p-V 图上，$|(\partial p/\partial V)_{Q=0}|>|(\partial p/\partial V)_T|$，即绝热线比等温线陡）。

应该注意以下几点。

① 只有由始至终每一微小过程都可逆，整个过程才能是可逆过程。若其中有一段是不可逆的，则全过程就是不可逆过程。

② 可逆过程由一系列接近平衡的状态所组成，但它不是平衡态，即过程不是状态。前面提到在可逆过程中可处处应用状态方程是一种近似处理。

③ 可逆过程是一种理想概念。一切实际发生的过程都是不可逆过程，但可以无限趋近于可逆过程。如理想气体无摩擦膨胀，物质在无限接近平衡条件下的相变，无限接近平衡条件下的化学反应以及电池在电流无限小条件下的充、放电等过程常被视为可逆过程。

④ 可逆过程不同于可逆反应。后者是指正、逆两个方向能同时进行的反应，不一定满足可逆过程的条件，如通常可逆反应的速度不是无限慢的。

可逆过程是能量效率的极限，如果将实际过程与理想的可逆过程相比较，就可确定提高实际过程能量效率的可能性。此外，一些重要的热力学函数也是通过可逆过程求得的，因此说可逆过程是一个非常重要的概念。

1.1.5 节流膨胀

绝热条件下，气体的始、终态压力分别保持恒定的气体膨胀过程称为节流膨胀过程或 Jule-Thomson 过程，如图 1-1 所示。

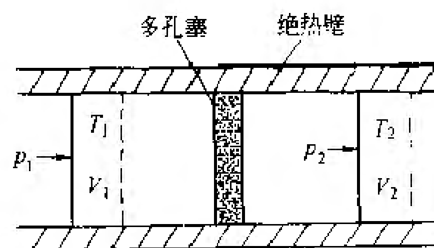


图 1-1 节流膨胀过程示意图

节流膨胀过程中系统温度随压力而改变的现象称为节流效应或 Joule-Thomson 效应，并定义气体经节流膨胀后，每单位压力改变引起的温度变化为节流膨胀系数或 Joule-Thomson 系数：

$$\mu_{\text{J-T}}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

因为节流膨胀过程压力降低，即 $dp<0$，所以：

$\mu_{\text{J-T}}<0$，表示气体经节流膨胀后温度升高（致热）；

$\mu_{\text{J-T}}>0$，表示气体经节流膨胀后温度下降（致冷）；

$\mu_{\text{J-T}}=0$，表示气体经节流膨胀后温度不变，称之为转换温度。每种气体都有自己的转换温度，且一种气体的转换温度可能不止一个。因此严格地讲，谈到某种气体的转换温度时应指明相应的转换压力（转换温度对应的压力）。

$\mu_{\text{J-T}}$是系统的强度性质。同其他强度性质一样，对确定的系统它是 T、p 的函数。

常温下，一般气体的 $\mu_{\text{J-T}}$为正值，但氧、氦、氖、氢等气体例外，它们的 $\mu_{\text{J-T}}$在常温下为负值。

节流原理在气体液化及致冷工艺中有重要的应用。显然，只有 $\mu_{J\text{-}T}>0$ 时，气体才能因节流膨胀而降温或液化。

节流过程具有如下特点。

① 节流过程是绝热不可逆过程。

② 节流过程为等焓过程。设 $H=H(T,p)$，则

$$dH=(\partial H/\partial p)_T dp+(\partial H/\partial T)_p dT$$

节流膨胀过程 $dH=0$，由上式得

$$\mu_{J\text{-}T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

由理想气体 $(\partial H/\partial p)_T=0$ 可知，理想气体经节流膨胀后，温度不变。

③ 节流膨胀过程压力差一定，$dp=p_2-p_1<0$，且 T_1 一定，因此经节流膨胀后气体能否液化取决于温度和压力区间。

应注意以下几点。

① 节流过程虽为绝热过程，但它又与前面所讲的绝热过程不同。如节流过程 $\Delta H=0$，而绝热过程 $\Delta H\neq 0$；节流过程系统仅始、终态物质的量保持不变，而绝热过程物质的量始终保持不变。

② 虽然节流膨胀与理想气体自由膨胀具有相同点：$Q=0$，$\Delta H=0$，但它们又是完全不同的过程。如节流过程 $dT\neq 0$，$W=p_2V_2-p_1V_1\geqslant 0$，而理想气体自由膨胀过程 $dT=0$，$dU=0$，$W=0$。

③ 实际气体的节流膨胀系数可能大于零、等于零或小于零，而理想气体节流膨胀系数只有一个——零。

④ 节流过程为等焓过程是由第一定律出发推导出来的，不可理解为由 $Q=0$ 得 $\Delta H=0$。节流过程为非等压过程 $Q\neq\Delta H$，由 $dH=(\partial H/\partial T)_p dT+(\partial H/\partial p)_T dp$ 可知，$\Delta H=0$ 是因为温度和压力改变对焓的影响相互抵消。

⑤ 节流膨胀及 $\mu_{J\text{-}T}$ 的概念也实用于其他流体。

1.1.6　熵增原理与熵判据

热力学第二定律的数学表达式为

$$dS\geqslant \delta Q/T_{环}$$

该式也称为克劳修斯（Clausius）不等式。式中 dS 为系统发生微小变化时的熵变；δQ 为变化过程中系统与环境交换的热；$T_{环}$ 为环境温度；$\delta Q/T_{环}$ 被称为热温熵。热力学第二定律同能量守恒定律一样是适用于一切过程的普遍定律，因此，在众多的热力学判据式中，该式是最根本的一个，用于判断过程可逆与否：

$$dS\begin{cases}>\delta Q/T_{环} & 不可逆\\ =\delta Q/T_{环} & 可逆\end{cases}$$

应该注意以下几点：①严格说来，只有用不等号联系的才叫克劳修斯不等式，而用等号联系的叫克劳修斯等式。②$dS=\delta Q/T_{环}$ 中 $T_{环}$ 为环境温度，但在可逆过程中系统无限接近平衡态，故可以用系统的温度代替环境的温度，即 $dS=\delta Q_r/T$（从卡诺定理出发可证明此式）。该式表明，系统的熵变在数值上等于可逆过程的热温熵，所以在热力学中都是通过求可逆过程的热温熵来求熵变。对不可逆过程，可在确定的始、终态间设计一可逆过程，然后求其可逆热温熵即熵变。③克劳修斯不等式用于判断过程的可逆性，至于过程是否自发，系

统或环境是否作功，不受限制。在特定的条件下，克劳修斯不等式变成不同的形式。

(1) 对绝热系统，$\delta Q=0$，克劳修斯不等式变为

$$dS_{Q=0}\geqslant 0\begin{pmatrix} > & 不可逆 \\ = & 可逆 \end{pmatrix}$$

上式表明绝热不可逆过程系统的熵增加，绝热可逆过程系统的熵不变，系统熵减少的绝热过程（违反二定律）是不能发生的。

(2) 对孤立系统，$\delta Q=0$，所以

$$dS_{孤}\geqslant 0\begin{cases} >0 & 自发 \\ =0 & 可逆 \\ <0 & 不能发生 \end{cases}$$

孤立系统与环境间无能量交换（$Q=0$，$W=0$），因此孤立系统发生的不可逆过程为自发过程。上式表明，孤立系统所发生的一切自发变化都朝着熵增加的方向进行，直至熵值达到最大的平衡态为止。此式用于判断孤立体系自发变化的方向和限度，称为熵判据。对封闭系统可将对系统有影响的环境与系统合并到一起作为一个孤立系统，故封闭系统的熵判据为

$$\Delta S_{总}=\Delta S_{系}+\Delta S_{环}\geqslant 0\begin{cases} >0 & 自发 \\ =0 & 可逆 \\ <0 & 不能发生 \end{cases}$$

由于一般环境都比系统大得多，无论系统发生的过程可逆与否，环境的吸、放热均可视为等温可逆地进行，且 $Q_{环}=-Q$，所以

$$\Delta S_{环}=-Q/T_{环}$$

前面已经得到了 $\Delta S_{Q=0}\geqslant 0$；$\Delta S_{孤}\geqslant 0$；及 $\Delta S_{总}\geqslant 0$，它们所反映的内容也称为熵增原理，故熵增原理有三种表达方法。

① 绝热系统的熵永不减少或绝热不可逆过程总是向熵增加的方向进行。

② 孤立系统的熵永不减少或孤立系统总是自发地向熵增加的方向进行直至熵值达到最大为止。

③ 任一热力学过程中，总熵不会减少（该说法不适合敞开系统）。

通常所说的熵增原理是指①、②两种表述。

1.1.7 热力学基本关系式

常用的热力学函数有 5 个：熵（S）、热力学能（U）、焓（H）、吉布斯函数（G）和赫姆霍兹函数（A），其中 U 和 S 有明确的物理意义，称为基本函数，H、A、G 由基本函数组合得到，称为导出函数。由它们的定义出发可得到：

$$G=A+pV$$

$$H=U+pV$$

$$TS \quad TS$$

除以上函数间关系外，热力学基本关系式还包括热力学基本方程、麦克斯韦关系式和对应系数关系式等。

将热力学第一定律 $dU=\delta Q+\delta W$ 及热力学第二定律 $dS\geqslant\delta Q/T$ 应用于封闭系统，并结合体积功、焓、赫姆霍兹函数及吉布斯函数定义可得到：

$$dU\leqslant TdS-pdV+\delta W' \qquad \text{I}$$

$$dH \leqslant TdS + Vdp + \delta W \tag{2}$$

$$dA \leqslant -SdT - pdV + \delta W \tag{3}$$

$$dG \leqslant -SdT + Vdp + \delta W \tag{4}$$

对可逆过程取“=”号，对不可逆过程取“<”号。以上各式适用于组成不变的封闭系统。

若变化过程无非体积功，上述各式演变为：

$$dU = TdS - pdV \tag{5}$$

$$dH = TdS + Vdp \tag{6}$$

$$dA = -SdT - pdV \tag{7}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{8}$$

虽然在推导式⑤～式⑧时引入了可逆过程这一条件，但由于式中只包含状态函数及其增量，在组成不变的情况下，其值与过程可逆与否无关，所以对无化学变化及相变化的系统可取消可逆过程这一条件，即式⑤～式⑧适用于封闭系统无非体积功的可逆过程或封闭系统无化学变化及相变化的任何没有非体积功的过程。一般把式⑤～式⑧称为热力学基本方程。

式①～式④是将热力学第一及第二定律应用于封闭系统的结果，而既符合第一定律又符合第二定律的不可逆过程为自发过程，因此由式①～式④出发可得到以下封闭系统变化方向与限度的判据：

判据式	适用条件
$dU_{S,V} \leqslant \delta W$	等熵等容过程
$dU_{S,V,W'=0} \leqslant 0$	等熵等容无非体积功过程
$dH_{S,p} \leqslant \delta W$	等熵等压过程
$dH_{S,p,W'=0} \leqslant 0$	等熵等压无非体积功过程
$dA_{T,V} \leqslant \delta W$	等温等容过程
$dA_{T,V,W'=0} \leqslant 0$	等温等容无非体积功过程
$dG_{T,p} \leqslant \delta W$	等温等压过程
$dG_{T,p,W'=0} \leqslant 0$	等温等压无非体积功过程

在以上各式中，“<”号表示过程自发进行的方向，“=”号则为过程进行的限度。

除用作判据外，$dG_{T,p} \leqslant \delta W$ 还表明，等温等压过程中，一个封闭系统所能做的非体积功不会超过系统吉布斯函数的减少（等温等压可逆过程系统对外所能做的最大非体积功等于其吉布斯函数的减少，等温等压不可逆过程系统对外所能做的最大非体积功小于其吉布斯函数的减少）。$dA_{T,V} \leqslant \delta W$ 表明，等温等容过程中一个封闭系统对外所能做的非体积功不会超过其赫姆霍兹函数的减少。由式③出发还可得到等温可逆过程中 $dA_T = \delta W$，即等温可逆过程中封闭系统对外所做的总功等于系统的赫姆霍兹函数减少。基于以上所述，赫姆霍兹函数变和吉布斯函数变也常用于衡量系统对外作功的本领。

把函数交换求导顺序其值相等的性质应用于热力学基本方程，得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

将这 4 个关系式称为麦克斯韦（Maxwell）关系式，它们是联系热力学量 T、p、V 及 S 在不同条件下的偏导数方程。它们由式⑤～式⑧得到，因此其适用条件与式⑤～式⑧相同。其主要作用是用易于测量的状态函数的偏微商代替不易测量的状态函数的偏微商，这将在例题

和习题中见到。

对均相、组成恒定的系统其状态可由两个热力学量来确定，设 $U=U(S,V)$，$H=H(S,p)$，$A=A(T,V)$，$G=G(T,p)$，它们相应的全微分为

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$dA=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \qquad dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

将以上各式与热力学基本方程式①～式④比较得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p=T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V \qquad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S$$

这 8 个关系式被称为对应系数关系式。很显然，有了这些关系式，在一定条件下的热力学函数的偏微商就可以用一个热力学变量代替，这不但具体表达了偏微商的物理意义，而且为有关的理论推导及计算提供了方便。

1.2 主要公式及适用条件

1.2.1 理想气体状态方程

$$pV=(m/M)RT=nRT \tag{1-1a}$$

或

$$pV_m=RT \tag{1-1b}$$

此式适用于理想气体或近似适用于低压气体。

式中 p 为气体压力，Pa；V 为气体体积，m^3；V_m 为气体的摩尔体积，$m^3\cdot mol^{-1}$；m 为气体的质量，kg；M 为气体的摩尔质量，$kg\cdot mol^{-1}$；n 为气体的物质的量，mol，T 为温度，K；R 为气体常数，其值是 $8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

1.2.2 混合气体的摩尔质量

$$M_{mix}=\sum_B y_B M_B \tag{1-2}$$

式（1-2）适用于各种混合气体，也适用于液态或固态等均相混合系统平均摩尔质量的计算。其中 M_{mix} 与 M_B 分别为混合气体和混合气体中组分 B 的摩尔质量，单位为 $kg\cdot mol^{-1}$；y_B 为混合气体中组分 B 的物质的量分数。

1.2.3 道尔顿（Dalton）分压定律

$$p=\sum_B p_B \tag{1-3}$$

此式适用于理想混合气体或近似适用于低压混合气体。式中 p 为混合气体的总压；p_B 为混合气体中组分 B 的分压，是指在混合气体的温度 T 和体积 V 下、B 组分单独存在时所产生的压力，即

$$p_B=n_BRT/V \tag{1-4a}$$

或

$$p_B=py_B \tag{1-4b}$$

式（1-4b）是目前通用的分压定义，也适用于真实气体。因此对各种混合气体均有

$$p=\sum_B y_B p \tag{1-5}$$

需指出，真实气体的分压只是 $y_B p_B$，不再是与混合气体相同的温度、体积下单独存在时所表现的压力。

1.2.4 阿玛格（Amagat）分体积定律

$$V = \sum_B V_B \tag{1-6}$$

此式适用于理想混合气体或低压混合气体。V 为混合气体的体积；V_B 为混合气体中组分 B 的分体积，指混合气体中任一组分 B 在混合气体的温度 T、压力 p 下单独存在时所具有的体积，即

$$V_B = n_B RT / p \tag{1-7a}$$

或

$$V_B = y_B V \tag{1-7b}$$

式（1-7b）也适用于真实气体。

1.2.5 范德华（Van der waals）方程

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-8a}$$

或

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{1-8b}$$

式（1-8）是对理想气体状态方程进行修正的结果，n^2a/V^2（或 a/V_m^2）是反映真实气体分子间作用力的修正项；nb（或 b）为反映分子本身体积的修正项，它适用于中压（几个 MPa）范围内的真实气体。其中 a、b 是由气体种类决定的特性常数，称为范德华常数，可查手册得到，其单位分别为 $Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$ 和 $m^3 \cdot mol^{-1}$。

1.2.6 维理（Virial）方程

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \cdots \tag{1-9a}$$

或

$$pV_m = A + B'/V_m + C'/V_m^2 + \cdots \tag{1-9b}$$

该方程适用于一两个 MPa 以下的气体。其中 p 为气体压力；V_m 为气体的摩尔体积；A 为第一维理系数，B 或 B' 为第二维理系数，依次类推，它们的数值由气体的种类及温度决定。使用时可根据温度、压力范围及计算精度要求来决定方程右端选取几项。选取的项数越多，方程的适用范围越宽，计算结果也越准确。

1.2.7 压缩因子定义

$$Z = pV/(nRT) = pV_m/(RT) \tag{1-10}$$

式中 Z 为压缩因子，是无量纲的纯数，其值对 1 的偏离表征该实际气体在所述情况下偏离理想气体行为的程度。$Z>1$，则真实气体较理想气体难压缩；$Z<1$，则真实气体较理想气体易压缩。当压力趋近于零时，压缩因子趋于 1。理想气体 $Z=1$。

1.2.8 热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{1-11a}$$

或

$$\Delta U = Q + W \tag{1-11b}$$

式（1-11）适用于封闭系统任何过程。式中 Q、W 分别为变化过程中系统与环境交换的热和功，热力学中规定：系统吸热，Q 为“+”；系统得功，功为“+”；ΔU 为系统由始态变化到终态时的热力学能增加，三者单位均为 J。

1.2.9 体积功

$$\delta W = -p_{外} dV \tag{1-12a}$$

或

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{外} dV \tag{1-12b}$$

此式为体积功定义，适用于任何系统、任何过程的体积功计算。式中 W 为体积功；$p_{外}$ 为

环境压力；V 为系统体积；下标 1、2 分别代表始态和终态。

在不同过程中，式（1-12）可演变为以下不同形式。等容或气体自由膨胀或无气相参与的相变及化学反应过程

$$W = 0 \tag{1-13}$$

封闭系统可逆过程

$$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{1-14}$$

式中 W_r 为可逆过程体积功；p 为系统压力。使用此式时需知道 p 与 V 间的函数关系。

封闭系统等外压过程

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) \tag{1-15}$$

封闭系统等压过程

$$W = -p(V_2 - V_1) \tag{1-16}$$

一定量理想气体等压过程

$$W = -nR\Delta T \tag{1-17}$$

一定量理想气体等温可逆过程

$$W = -Q = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{1-18}$$

一定量理想气体绝热过程

$$W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \tag{1-19}$$

一定量理想气体的绝热可逆过程

$$W = (p_2V_2 - p_1V_1)/(\gamma - 1) \tag{1-20}$$

其中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$，称为绝热指数。

一定量理想气体绝热、等外压过程

$$W = -p_{外}(nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1) \tag{1-21}$$

等温等压、气体可视为理想气体的 1mol 化学反应

$$W = -\sum_B \nu_{B(g)} RT \tag{1-22}$$

其中 ν_B 为反应计量式中任一气体的计量系数。

气体可视为理想气体的 1mol 等压绝热反应

$$W = -R\sum_B \nu_{B(g)}(T_2 - T_1) \tag{1-23}$$

1.2.10 热容

1mol 物质等容无非体积功的单纯状态变化过程。

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V \tag{1-24}$$

其中 $C_{V,m}$ 为摩尔定容热容，单位为 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

1mol 物质等压无非体积功的单纯状态变化过程。

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p \tag{1-25}$$

其中 $C_{p,m}$ 为摩尔定压热容，单位为 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

对任意均匀系统

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \tag{1-26}$$

对理想气体

$$C_{p,m}-C_{V,m}=R \tag{1-27}$$

对等压无非体积功的化学反应或相变

$$\Delta C_{p,m}=\left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T}\right)_p \tag{1-28}$$

对化学反应，要求参加反应的各物质相态不发生变化。$\Delta C_{p,m}=\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$。若 $\Delta C_{p,m}>0$，等压反应热或焓变随温度升高而增大，反之则相反；若 $\Delta C_{p,m}=0$，表明等压反应热与 T 无关，为常数

对相变过程，$\Delta C_{p,m}=C_{p,m}(\beta)-C_{p,m}(\alpha)$，$\alpha$ 为相变前相，β 为相变后相。若 $\Delta C_{p,m}>0$，表明等压相变热随温度升高而增大，反之则相反。

1.2.11 热

封闭系统等压无非体积功过程

$$Q_p=\Delta H \tag{1-29}$$

式中 Q_p 为等压无非体积功过程中系统与环境交换的热，称为等压热；ΔH 为系统由始态变化到终态的焓变，其单位均为 J。

封闭系统等容无非体积功过程

$$Q_V=\Delta U \tag{1-30}$$

式中 Q_V 为等容无非体积功过程中系统与环境交换的热，称为等容热。

封闭系统等压无非体积功条件下的单纯状态变化过程

$$Q_p=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{1-31}$$

封闭系统等容无非体积功条件下的单纯状态变化过程

$$Q_V=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T \tag{1-32}$$

由同一始态分别经等温等压及等温等容反应达到仅 p、V 不同的末态的化学反应

$$Q_{p,m}-Q_{V,m}=\Delta_r H_m(T)-\Delta_r U_m(T)=\sum_B \nu_{B(g)}RT \tag{1-33}$$

式中 下标 m 表示完成 1mol 反应

绝热过程及理想气体自由膨胀过程

$$Q=0 \tag{1-34}$$

等温等压无非体积功的相变过程

$$Q_p=\Delta H=n\Delta_{pc}H_m \tag{1-35}$$

该式主要用于可逆相变过程，其 $\Delta_{pc}H_m$ 可查。式中 $\Delta_{pc}H_m$ 为等温等压无非体积功的相变过程的相变热，单位为 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。

等温等压无非体积功的相变过程

$$Q_p=\Delta H=\Delta_{pc}H(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p\mathrm{d}T \tag{1-36}$$

式中 $\Delta_{pc}H(T_1)$ 为温度为 T_1 下的相变热（或焓变，一般取熔、沸点温度）；ΔC_p 为相变后与相变前物质的等压热容之差。

此外，式（1-11）也可用于计算等压热效应

1.2.12 热力学能变计算

一定量理想气体等温过程或孤立系统任何过程

$$\Delta U = 0 \tag{1-37}$$

封闭系统等容无非体积功的单纯状态变化或一定量理想气体单纯状态变化过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T \tag{1-38}$$

无气体参与的化学反应或相变过程

$$\Delta U \approx \Delta H \tag{1-39}$$

此外，式（1-11）也用于计算热力学能变。

1.2.13 焓变计算

封闭系统任何过程

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \tag{1-40}$$

对封闭系统等压过程，上式为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \tag{1-41}$$

封闭系统等压无非体积功的单纯状态变化或一定量理想气体任何状态变化过程

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T \tag{1-42}$$

一定量理想气体等温、实际气体节流膨胀及等压无非体积功的绝热化学反应过程

$$\Delta H = 0$$

温度 T 下的1mol化学反应

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{B,m}^{\ominus}(T) \tag{1-43}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_{B,m}^{\ominus}(T) \tag{1-44}$$

式中 $\Delta_f H_{B,m}^{\ominus}(T)$ 为温度 T 下，B物质的标准摩尔生成焓；$\Delta_c H_{B,m}^{\ominus}(T)$ 为温度 T 下，B物质的标准摩尔燃烧焓，它们的单位均为 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$。298K下其数据一般可查手册得到，因此，上面两式主要用于298K下的化学反应

在298K～T 之间各物质无相变的化学反应

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m(298\mathrm{K}) + \int_{298\mathrm{K}}^{T} \sum_B \nu_B C_{p,B,m}\mathrm{d}T \tag{1-45}$$

此式被称为基尔霍夫定律。

此外，式(1-29)、式(1-35)、式(1-36)都适用于 ΔH 计算。

1.2.14 理想气体绝热可逆过程方程式

$$pV^{\gamma} = 常数 \tag{1-46a}$$

或

$$TV^{\gamma-1} = 常数 \tag{1-46b}$$

或

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 常数 \tag{1-46c}$$

式(1-46)适用于一定量理想气体绝热可逆不做非体积功，且 $\gamma = C_p/C_V$ 为常数的过程。

1.2.15 节流膨胀系数(Joule-Thomson)

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{1-47}$$

适用于节流阀两侧较远处的流体达到稳定流动时的节流膨胀过程。

1.2.16 热机效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \tag{1-48}$$

式中 W 为工作物质在循环过程中与环境交换的功；Q_1 和 Q_2 分别为工作物质在循环过程中从高温热源 T_1 吸收的热和向低温热源 T_2 放出的热；η 为工作在热源 T_1 及热源 T_2 间的任意热机的效率。对可逆机

$$\eta_r = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1-49}$$

式中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的温度；η_r 为可逆热机效率。

$$\eta_i \leqslant \eta_r \tag{1-50}$$

该式为卡诺定理，式中下标 i 为任意热机，下标 r 为可逆热机。

1.2.17 热力学第二定律

$$\Delta S \geqslant \int_1^2 \delta Q / T_{环} \quad \begin{pmatrix} > & 不可逆 \\ = & 可逆 \end{pmatrix} \tag{1-51}$$

式（1-51）适用于封闭系统。其中 ΔS 为系统由状态 1 变化至状态 2 时的熵变，单位为 $J \cdot K^{-1}$；Q 为变化过程中系统与环境交换的热；$T_{环}$ 为环境的温度，对可逆过程，其值与系统的温度相等。

1.2.18 熵与热力学几率

$$S = k \ln \omega \tag{1-52}$$

式（1-52）适用于任何热力学平衡系统。其中 ω 为热力学几率；$k = 1.380658 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$，称为波尔兹曼（Boltzmann）常数。对纯物质完美晶体，$S(0K) = 0$。

1.2.19 熵变计算

$$dS = \delta Q_r / T \tag{1-53a}$$

或

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_r / T \tag{1-53b}$$

式（1-53）为熵的定义式，也是计算熵变的通式，适用于封闭系统任一可逆过程。

封闭系统等温可逆过程

$$\Delta S = Q_r / T \tag{1-54}$$

封闭系统等温过程

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta U - \Delta A}{T} \tag{1-55}$$

理想气体等温等压混合过程

$$\Delta S = -nR \sum_B x_B \ln x_B = -R \sum_B n_B \ln x_B \tag{1-56}$$

这里所说的等压是指混合前各气体的压力相等，并等于混合后气体的压力。其中 x_B 为混合气体中组分 B 的物质的量分数。

一定量理想气体等温过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{1-57}$$

$C_{p,m}$ 及 $C_{V,m}$ 为常数的单组分理想气体任一状态变化过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \tag{1-58a}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} \tag{1-58b}$$

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m}\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{1-58c}$$

若将 $nC_{V,m}$ 及 $nC_{p,m}$ 以 $\sum_B n_B C_{V,m}(B)$ 及 $\sum_B n_B C_{p,m}(B)$ 代替，上式可适用于 $C_{V,m,B}$ 及 $C_{p,m,B}$ 为常数的理想混合气体的任一状态变化过程。

一定量物质等容无非体积功的状态变化过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,m}}{T}\mathrm{d}T \tag{1-59}$$

一定量物质等压无非体积功的单纯状态变化过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,m}}{T}\mathrm{d}T \tag{1-60}$$

孤立系统可逆过程、封闭系统绝热可逆过程及循环过程

$$\Delta S = 0 \tag{1-61}$$

组成一定的均相系统简单状态变化过程

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p \tag{1-62a}$$

或

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V \tag{1-62b}$$

等温等压无非体积功的可逆相变过程

$$\Delta S = \frac{n\Delta_{pc}H_m}{T} \tag{1-63}$$

式中 $\Delta_{pc}H_m$ 和 T 分别为可逆相变热和温度。

等温、等压、无非体积功条件下的不可逆相变过程

$$\Delta S(T_2) = \frac{n\Delta_{pc}H_m(T_1)}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p(\beta) - C_p(\alpha)}{T}\mathrm{d}T \tag{1-64}$$

式中 T_1 及 $\Delta_{pc}H(T_1)$ 分别为同压下可逆相变温度及可逆相变热。$C_p(\alpha)$ 和 $C_p(\beta)$ 分别为 α 相和 β 相的等压热容。

等温、各物质均处于标准状态下的1mol化学反应

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B S_{B,m}^{\ominus}(T) \tag{1-65}$$

式中 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$ 为温度 T 下化学反应的标准摩尔熵变；$S_{B,m}^{\ominus}(T)$ 为B物质在温度为 T 时的标准摩尔熵。

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(T) = \Delta_r S_m^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T}\frac{\sum_B \nu_B C_{p,m,B}}{T}\mathrm{d}T \tag{1-66}$$

式（1-66）适用于由温度 T_1 下的化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}(T_1)$ 求温度 T 时该反应的标准摩尔熵变。通常 T_1 取298.2K。

环境为大热源的情况下

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} \tag{1-67}$$

式中 $\Delta S_{环}$ 为环境熵变；$T_{环}$ 为环境温度；Q 为过程中系统与环境交换的热。

1.2.20 赫姆霍兹（Helmholtz）函数的定义

$$A = U - TS \tag{1-68}$$

式（1-68）适用于任何系统的热力学平衡态。其中 A 为赫姆霍兹函数，单位为J。

1.2.21 ΔA 的计算

封闭系统任何过程

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1) \tag{1-69}$$

封闭系统等温过程

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{1-70}$$

封闭系统绝热可逆过程

$$\Delta A = \Delta U - S\Delta T \tag{1-71}$$

封闭系统等温无非体积功的单纯状态变化过程

$$\Delta A = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{1-72}$$

定量理想气体等温无非体积功的简单状态变化过程

$$\Delta A = nR\ln\frac{V_1}{V_2} \tag{1-73a}$$

或

$$\Delta A = nR\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{1-73b}$$

组成一定的均相系统简单状态变化过程

$$\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{1-74}$$

1.2.22 赫姆霍兹函数变化判据

封闭系统等温过程可逆与否的判据

$$\Delta A \leqslant W_{总}\begin{pmatrix} < & 不可逆 \\ = & 可逆 \end{pmatrix} \tag{1-75}$$

式中 $W_{总}$ 为总功，即体积功与非体积功之和。

封闭系统等温等容过程可逆与否的判据

$$\Delta A \leqslant W'\begin{pmatrix} < & 不可逆 \\ = & 可逆 \end{pmatrix} \tag{1-76}$$

式中 W' 为过程中系统与环境交换的非体积功。

封闭系统等温等容无非体积功过程方向及限度的判据

$$\Delta A \leqslant 0\begin{pmatrix} < & 自发 \\ = & 可逆 \end{pmatrix} \tag{1-77}$$

1.2.23 吉布斯（Gibbs）函数定义

$$G = H - TS \tag{1-78a}$$

或

$$G = A + pV \tag{1-78b}$$

式（1-78）适用于任何系统的平衡状态。式中 G 称为吉布斯函数，单位为J。

1.2.24 ΔG 的计算

封闭系统任何过程

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \tag{1-79}$$

封闭系统等温过程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1-80}$$

封闭系统绝热可逆过程

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T \tag{1-81}$$

封闭系统等温无非体积功的简单状态变化过程

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p \tag{1-82}$$

封闭系统等压无非体积功的简单状态变化过程

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} S \mathrm{d}T \tag{1-83}$$

一定量理想气体等温无非体积功过程

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{1-84a}$$

或

$$\Delta G = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} \tag{1-84b}$$

理想气体等温混合过程

$$\Delta G = -RT\sum_B n_B \ln\frac{V}{V_B} \tag{1-85}$$

式中 V 和 V_B 分别为混合气体与混合前 B 组分的体积。

理想气体等温等压混合过程

$$\Delta G = RT\sum_B n_B \ln x_B \tag{1-86}$$

式中 x_B 为气体混合物中 B 的物质的量分数。

组成一定的均相封闭系统的简单状态变化过程

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{1-87}$$

温度为 T，各反应组分均处于标准状态下的化学反应

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^{\ominus}(T) \tag{1-88}$$

式中 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$ 为反应的标准摩尔吉布斯函数变；$\Delta_f G_m^{\ominus}(T)$ 为同温度下，B 物质的标准摩尔生成吉布斯函数。该式主要用于 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\mathrm{K})$ 的计算。

等温等压下的相变或化学反应过程

$$\Delta G_m(p) = \Delta G_m(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_m \mathrm{d}p \tag{1-89}$$

对相变过程，$\Delta G_m(p)$ 及 $\Delta G_m(p_1)$ 分别为 T，p 及 T_1，p_1 下 1mol 物质由 α 相转移至 β 相的摩尔吉布斯函数变；ΔV_m 则为 α 相与 β 相的摩尔体积之差，即 $\Delta V_m = V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}$。对化学反应，$\Delta G_m(p)$ 及 $\Delta G_m(p_1)$ 分别为 T，p 及 T_1，p_1 下完成 1mol 反应的吉布斯函数变；$\Delta V_m = \sum_B \nu_B V_{B,m}$。该式的微分式为

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial p}\right)_T = \Delta V_m \tag{1-90}$$

ΔG 与 T 的关系为

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \tag{1-91a}$$

或

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{1-91b}$$

或
$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2}=\frac{\Delta G(T_1)}{T_1}-\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T \tag{1-91c}$$

式（1-91）统称为吉布斯-赫姆霍兹（Gibbs-Helmholtz）公式，对相变化或化学变化无论可逆与否均适用，但要求同一种物质在 T_1 和 T_2 时具有相同的相态。

1.2.25　吉布斯函数变作判据

封闭系统等温等压过程可逆与否的判据

$$\Delta G \leqslant W'\begin{pmatrix}< & \text{不可逆}\\ = & \text{可逆}\end{pmatrix} \tag{1-92}$$

式中，W' 为过程中系统与环境交换的非体积功。

封闭系统等温等压且非体积功过程自发方向及限度的判据

$$\Delta G \leqslant 0\begin{pmatrix}< & \text{自发}\\ = & \text{可逆}\end{pmatrix} \tag{1-93}$$

热力学基本方程、麦克斯韦关系式、对应系数关系式及适用条件见 1.1.7。

1.3　例题解析

例 1. 设 He 具有理想气体行为，在 101325Pa、298.15K 时，将 He 充入 $1.00\mathrm{dm}^3$ 的气球内，当气球上升至压力为 28000Pa 的某高度时，温度为 230K，试计算：

（1）气球的体积为原体积的百分之几？

（2）若气球内改充甲烷与乙烷的混合气体 0.947g，设其具有理想气体行为，气球上升至压力为 28000Pa 时，其体积与（1）相同，问球内甲烷与乙烷的分压比在上升时是否改变？各为多少？

解：（1）分别以下标 1，2 表示气体在气球上升前与上升至压力为 28000Pa 的高度时的状态，则

$$n(\mathrm{He})=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{101325\mathrm{Pa}\times 1.00\times 10^{-3}\mathrm{m}^3}{8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 298.15\mathrm{K}}=0.0409\mathrm{mol}$$

$$V_2=\frac{n(\mathrm{He})RT_2}{p_2}=\frac{0.0409\mathrm{mol}\times 8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 230\mathrm{K}}{28000\mathrm{Pa}}=0.00279\mathrm{m}^3$$

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{2.79}{1.00}\times 100\%=279\%$$

即为原体积的 279%。

（2）改充甲烷和乙烷后，上升至压力为 28000Pa 的高度时体积与（1）相同，则混合气体总的物质的量与 He 相同。故有

$$n_{甲}+n_{乙}=0.0409\mathrm{mol}$$

即
$$\frac{m_{甲}}{16.0\mathrm{g\cdot mol^{-1}}}+\frac{0.947\mathrm{g}-m_{甲}}{30.0\mathrm{g\cdot mol^{-1}}}=0.0409\mathrm{mol}$$

解得
$$m_{甲}=0.320\mathrm{g},\quad m_{乙}=0.627\mathrm{g}$$

在气球上升过程中，甲烷和乙烷的物质的量不变，故球内各组分的分压比不变。到压力为 28000Pa 的高度时

$$p_{甲}=py_{甲}=28000\mathrm{Pa}\times\frac{0.320\mathrm{g}/16.0\mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{0.0409\mathrm{mol}}=1.37\times 10^4\mathrm{Pa}$$

$$p_{乙}=p-p_{甲}=28000\mathrm{Pa}-1.37\times 10^4\mathrm{Pa}=1.43\times 10^4\mathrm{Pa}$$

例 2. 一绝热圆筒有理想绝热活塞，其中有理想气体，内壁绕有电阻丝，通电时，气体就慢慢膨胀。因为是等压变化，$Q_p=\Delta H>0$；又因为是绝热系统，所以 $Q_p'=\Delta H=0$。对否？如何解释？

解： 如仅以理想气体为系统，变化为等压无非体积功过程，且变化过程中从环境（电阻丝）得热，故 $Q_p=\Delta H>0$。

若以理想气体及电阻丝为系统，变化过程是等压绝热的，$Q_p=0$。但过程中有非体积功（电功），故 $Q_p\neq\Delta H$，即 $\Delta H\neq 0$。$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$，其中 $\Delta U=Q_p+W+W'=-p\Delta V+W'$，$\Delta(pV)=p\Delta V$，所以 $\Delta H=W'$。

此题说明：①系统选择方法不同，会得到不同的结果；②系统一旦选定，在解题过程中就不能再变更，否则将引起混乱；③在恒压绝热变化中可用系统的焓变衡量有用功。

例 3. (1) 某礼堂体积为 1000m^3，室内温度为 283.2K，气压为 101.3kPa，问欲将室温升至 293.2K，需提供多少热量？(2) 若再在室外温度为 273.2K 情况下，将其温度由 293.2K 降至 283.2K，需抽出多少热量？假设气体为理想气体，其 $C_{p,m}=29.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解： (1) 选取系统是求解热力学问题的第一步，也是本题最关键的一步。如果选取我们最常用的封闭系统，就必须考虑升温过程中不断溢出室外的空气以及这部分空气吸收的热。由于先排出的空气温度低，后排出的空气温度高，将使求解变得非常复杂，因此应放弃封闭系统，而选用敞开系统。敞开系统物质的量为变量。在加热过程中，礼堂内的空气的量是连续变化的，且其体积和压力不变，故 $n=p_1V_1/RT$。

要求所需热量，还必须清楚过程特点是等容还是等压。从表面上看空气的体积及压力均不变，但由于空气的量在不断地变化，即物质的摩尔体积不是恒定的，故应按等压过程考虑

$$
\begin{aligned}
Q &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T \\
&= \int_{T_1}^{T_2} \frac{p_1V_1}{RT}C_{p,m}\mathrm{d}T \\
&= \frac{p_1V_1}{R}C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} \\
&= \frac{101.3\times10^3\text{Pa}\times1000\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times29.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln\frac{293.2\text{K}}{283.2\text{K}} \\
&= 1.239\times10^7\text{J}
\end{aligned}
$$

(2) 在降温过程中，礼堂中原有的物质的量为 n_1 的空气由 $T_1=293.2\text{K}$ 降至 $T_2=283.2\text{K}$，并有物质的量为 n_2 的空气由室外进入礼堂，其温度由 $T_0=273.2\text{K}$ 升至 $T_2=283.2\text{K}$，降温过程的热效应为两部分之和。为此，把礼堂原有的空气与降温过程中进入礼堂的空气作为封闭系统

$$
\begin{aligned}
Q_p &= n_1C_{p,m}(T_2-T_1)+n_2C_{p,m}(T_2-T_0) \\
&= \frac{p_1V_1}{RT_1}C_{p,m}(T_2-T_1)+\left(\frac{p_1V_1}{RT_2}-\frac{p_1V_1}{RT_1}\right)C_{p,m}(T_2-T_0) \\
&= \frac{p_1V_1C_{p,m}}{R}\left(\frac{T_0-T_1}{T_1}+\frac{T_2-T_0}{T_2}\right) \\
&= \frac{101.3\times10^3\text{Pa}\times1000\text{m}^3\times29.29\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times
\end{aligned}
$$

$$\left(\frac{273.2\text{K}-293.2\text{K}}{293.2\text{K}}+\frac{283.2\text{K}-273.2\text{K}}{283.2\text{K}}\right)$$

$$=-1.175\times10^{7}\text{J}$$

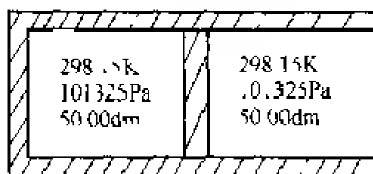


图1-2

例4. 右部与一热源接触的绝热圆筒被一无摩擦的绝热活塞分为等体积的两部分，左右两部分都充有温度、压力相同的单原子分子的理想气体，如图1-2。现在右部缓缓加热，直至左部分的体积为总体积的1/4，请计算：

(1) 右部气体对左部气体作了多少功？

(2) 右部气体最终温度为多少？

(3) 环境供给多少热？

解：(1)

$$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=\frac{101325\text{Pa}\times50.00\times10^{-3}\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298.15\text{K}}=2.044\text{mol}$$

右部气体对左部气体所做功即为左部气体所得功。左部气体发生了绝热可逆变化，所以

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}T_1=\left(\frac{50.00\times10^{-3}\text{m}^3}{100.00\times10^{-3}\text{m}^3\times1/4}\right)^{\frac{5}{3}-1}\times298.15\text{K}=473.4\text{K}$$

$$W=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

$$=2.044\text{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(473.4\text{K}-298.2\text{K})$$

$$=4466\text{J}$$

(2) 活塞无摩擦，故终态时左、右部气体压力相等。

$$p_{2,右}=p_{2,左}=\left(\frac{nRT_2}{V_2}\right)_左$$

$$=\frac{2.044\text{mol}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times473.4\text{K}}{100.00\times10^{-3}\text{m}^3\times1/4}$$

$$=3.218\times10^{5}\text{Pa}$$

$$T_{2,右}=\left(\frac{p_2V_2}{nR}\right)_右=\frac{3.218\times10^{5}\text{Pa}\times100.00\times10^{-3}\text{m}^3\times3/4}{2.044\text{mol}^{-1}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}=1420\text{K}$$

(3) 环境所供热一方面用于右部气体升温，另一方面又用于右部气体对左部气体做功，故

$$Q=\Delta U+W$$

$$=nC_{V,m}(T_2-T_1)_右+W_左$$

$$=2.044\text{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}(1420\text{K}-298.2\text{K})+4466\text{J}$$

$$=3.307\times10^{4}\text{J}$$

例5. 温度为273.2K、压力为202.65kPa的1.00mol某双原子分子理想气体，经 p/V=常数的过程可逆变化至压力为405.30kPa，求该过程的 Q、W、ΔU、ΔH 及摩尔热容。

解： $V_1=\frac{nRT_1}{p_1}=\frac{1.00\text{mol}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times273.2\text{K}}{202.65\times10^{3}\text{Pa}}=0.0112\text{m}^3$

根据题意 $\frac{p_1}{V_1}=\frac{p_2}{V_2}$，所以

$$V_2 = V_1\frac{p_2}{p_1} = 0.0112\text{m}^3 \times \frac{405.30\times10^3\text{Pa}}{202.65\times10^3\text{Pa}} = 0.0224\text{m}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \frac{405.30\times10^3\text{Pa}\times0.0224\text{m}^3}{1.00\text{mol}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 1092\text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1)$$
$$= 1.00\text{mol}\times\frac{5}{2}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1092\text{K} - 273\text{K})$$
$$= 1.70\times10^4\text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1)$$
$$= 1.00\text{mol}\times\frac{7}{2}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(1092\text{K} - 273\text{K})$$
$$= 2.38\times10^4\text{J}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\text{d}V$$
$$= -\int_{V_1}^{V_2} 常数\times V\text{d}V$$
$$= -\int_{V_1}^{V_2}\frac{p_1}{V_1}V\text{d}V$$
$$= -\frac{p_1}{2V_1}(V_2^2 - V_1^2)$$
$$= -\frac{202.65\times10^3\text{Pa}}{2\times0.0112\text{m}^3}[(0.0224\text{m}^3)^2 - (0.0112\text{m}^3)^2]$$
$$= -3.40\times10^3\text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 1.70\times10^4\text{J} - (-3.40\times10^3)\text{J} = 2.04\times10^4\text{J}$$

某条件下的摩尔热容是该条件下 1mol 物质升温 1℃ 所吸收的热，按热力学第一定律

$$\delta Q = \text{d}U - \delta W$$

将 $\text{d}U = nC_{V,\text{m}}\text{d}T$，$\delta W = -p\text{d}V$ 代入上式，得

$$\delta Q = nC_{V,\text{m}}\text{d}T + p\text{d}V$$

所以

$$\frac{\delta Q}{\text{d}T} = nC_{V,\text{m}} + p\frac{\text{d}V}{\text{d}T}$$

由 $\frac{p}{V} = 常数$ 及 $pV = nRT$ 得

$$V^2 = \frac{nRT}{常数}$$

$$2V\text{d}V = \frac{nR}{常数}\text{d}T$$

$$\frac{\text{d}V}{\text{d}T} = \frac{nR}{常数\times2V}$$

所以 $C_\text{m} = \frac{\delta Q}{\text{d}T}$

$$= nC_{V,\text{m}} + p\times\frac{nR}{常数\times2V}$$

$$= nC_{V,\text{m}} + \frac{nR}{2}$$

$$= 1.00\text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}+\frac{1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{2}$$

$$= 24.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

例6. 1.00 mol压力为202.65kPa、温度为298.15K的某单原子分子理想气体（1）经 $p/\text{Pa} = 1.01325\times 10^{7} V/\text{m}^3 + b$（$b$为常数）的可逆途径膨胀至原体积的2倍；（2）先等温可逆膨胀至原体积的3倍，再等容可逆使压力达到202.65kPa，然后保持该压力可逆降至298.15K，计算过程的 Q，W、ΔU、ΔH。

解：（1）

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p} = \frac{1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\text{K}}{202.65\times 10^{3}\text{Pa}} = 1.223\times 10^{-2}\text{m}^3$$

将 p_1、V_1 数据带入过程方程，得

$$202.65\times 10^{3} = 1.01325\times 10^{7}\times 1.223\times 10^{-2} + b$$

$$b = 78729$$

故过程方程为

$$p/\text{Pa} = 1.01325\times 10^{7}\, V/\text{m}^3 + 78729$$

所以

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

$$= -\int_{V_1}^{2V_1}(1.01325\times 10^{7}\, V/\text{m}^3 + 78729)\text{Pa}\cdot\mathrm{d}V$$

$$= -\frac{1}{2}\times 1.01325\times 10^{7}[(2V_1)^2 - V_1^2]\text{Pa}\cdot\text{m}^{-3} - 78729\times(2V_1 - V_1)\text{Pa}$$

$$= -\frac{1}{2}\times 1.01325\times 10^{7}\times 3\times(1.223\times 10^{-2})^2\text{J} - 78729\times 1.223\times 10^{-2}\text{J}$$

$$= -3236\text{J}$$

由过程方程可求得

$$p_2 = (1.01325\times 10^{7}\times 2\times 1.223\times 10^{-2} + 78729)\text{Pa} = 3.266\times 10^{5}\text{Pa}$$

$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \frac{3.266\times 10^{5}\text{Pa}\times 2\times 1.223\times 10^{-2}\text{m}^3}{1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 961.0\text{K}$$

所以 $\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$$= 1.00\text{mol}\times\frac{3}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(961.0\text{K} - 298.2\text{K})$$

$$= 8266\text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 8266\text{J} - (-3236\text{J}) = 11502\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$= 8266\text{J} + (3.266\times 10^{5}\text{Pa}\times 2\times 1.223\times 10^{-2}\text{m}^3 - 2.0265\times 10^{5}\text{Pa}\times 1.223\times 10^{-2}\text{m}^3)$$

$$= 13775\text{J}$$

（2）终态温度、压力均与始态相同，根据理想气体状态方程，体积也必与始态相同。因此该过程为循环过程，可表示为：

$$\begin{bmatrix} p_1 = 2.0265\times10^5\,\text{Pa} \\ T_1 = 298.15\,\text{K} \\ V_1 = 1.223\times10^{-2}\,\text{m}^3 \end{bmatrix} \xrightarrow[1]{\text{等温可逆}} \begin{bmatrix} p_2 \\ T_2 = T_1 \\ V_2 = 3V_1 \end{bmatrix} \xrightarrow[2]{\text{等容可逆}} \begin{bmatrix} p_3 = p_1 \\ T_3 \\ V_3 = 3V_1 \end{bmatrix}$$

$$\xrightarrow[3]{\text{等压可逆}}$$

则 $\Delta U = 0,\ \Delta H = 0$

$$W = W_1 + W_2 + W_3$$

而 $W_1 = -nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

$$= -1.00\text{mol}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298.15\text{K}\times\ln\frac{3V_1}{V_1}$$

$$= -2.72\times10^3\text{J}$$

$$W_2 = 0$$

$$W_3 = -p_3(V_1 - V_3) = 2.0265\times10^5\text{Pa}\times2\times1.223\times10^{-2}\text{m}^3 = 4.96\times10^3\text{J}$$

所以 $W = -2.72\times10^3\text{J} + 4.96\times10^3\text{J} = 2.24\times10^3\text{J}$

$$Q = \Delta U - W = -2.24\times10^3\text{J}$$

例 7. 1.00 mol 范德华气体由 400K、10.0dm^3 绝热自由膨胀至 50.0 dm^3，计算 Q、W、ΔU、ΔH。已知 $a = 1.01\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$，$b = 1.5\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{V,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 25.104 + 8.368\times10^{-3}T/\text{K}$。

解：绝热过程 $Q = 0$，自由膨胀 $W = 0$，根据一定律，可得 $\Delta U = 0$，$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$。要求焓变，必须先确定终态，为此从与状态有关的 U 入手。设 $U = U(T, V)$，则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

而 $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

对范德华气体 $$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

所以 $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2a}{V^2}$$

$$dU = C_V dT + \frac{n^2a}{V^2}dV$$

积分得

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}dV$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} n(25.104 + 8.368\times10^{-3}T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}dT + \int_{V_1}^{V_2}\frac{n^2a}{V^2}dV$$

$$= 25.104n(T_2 - T_1)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 4.184\times10^{-3}n(T_2^2 - T_1^2)\text{J}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- n^2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

即

$$0 = 25.104\times1.00\times(T_2/\text{K} - 400) + 4.184\times10^{-3}\times1.00\text{mol}\ (T_2^2/\text{K}^2 - 400^2)$$

$$1.00^2 \times 1.01 \times \left(\frac{1}{50.0\times10^{-3}} - \frac{1}{10.0\times10^{-3}}\right)$$

解得
$$T_2 = 397\mathrm{K}$$

$$\Delta H = 0 + (p_2V_2 - p_1V_1) = \left(\frac{nRT_2}{V_2 - nb} - \frac{n^2a}{V_2^2}\right)V_2 - \left(\frac{nRT_1}{V_1 - nb} - \frac{n^2a}{V_1^2}\right)V_1 = 55.9\mathrm{J}$$

例 8. 已知 CO_2(g) 的 $C_{p,m}$ 为 $36.61\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$\mu_{J\text{-}T}$ 为 $1.07\times10^{-5}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$，求 298.15K 时将 1.50mol CO_2(g) 由 101.325kPa 等温压缩至 1013.25kPa 时的 ΔH。

解：$\mu_{J\text{-}T}$ 不为零，说明不能将该气体视为理想气体。设 $H = H(T,p)$，则

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p = C_p\mathrm{d}T - \mu_{J\text{-}T}C_p\mathrm{d}p$$

因 C_p 及 $\mu_{J\text{-}T}$ 均为常数，所以

$$\begin{aligned}\Delta H &= C_p(T_2 - T_1) - \mu_{J\text{-}T}C_p(p_2 - p_1)\\ &= C_p[(T_2 - T_1) - \mu_{J\text{-}T}(p_2 - p_1)]\\ &= 1.50\mathrm{mol}\times36.61\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}[298.15\mathrm{K} - 298.15\mathrm{K} - 1.07\times10^{-5}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}\\ &\quad\times(1013.25\times10^3\mathrm{Pa} - 101.325\times10^3\mathrm{Pa})]\\ &= -536\mathrm{J}\end{aligned}$$

例 9. 用一个可逆热机驱动的可逆热泵使一建筑物的温度维持在293 K。热机可以利用的最高温度是 373K，且它在建筑物所维持的温度下放热，热泵与温度为 276K 的冷源相接触。假定没有机械或其他原因使热效率降低，每供给热机单位热量，可给建筑物提供多少单位热量？

解：根据题意，建筑物所得热量一部分来自热机，一部分来自热泵。以热机为系统，热机从高温热源 T_1 吸热 Q_1，向低温热源即建筑物放热 $-Q_2$，同时对外做功 $-W$，则

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$W = -\frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$$

由 $Q_1 + Q_2 = -W$ 得：

$$Q_2 = -Q_1 - W = -Q_1 - \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1}\right)Q_1 = -\frac{T_2}{T_1}Q_1$$

以热泵为系统，热泵从热机那里得功，$W' = -W = \frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$。该功驱动热泵从低温热源 T_1' 吸热 Q_1'，传给高温热源即建筑物 T_2 的热量为 $-Q_2'$，则

$$\beta = \frac{Q_1'}{W'} = \frac{T_1'}{T_2 - T_1'}$$

$$Q_1' = \frac{T_1'}{T_2 - T_1'}W' = \frac{T_1'}{T_2 - T_1'}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$$

由 $Q_1' + Q_2' = -W'$ 得

$$Q_2' = -Q_1' - W' = -\frac{T_1'}{T_2 - T_1'}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1 = -\frac{T_2}{T_2 - T_1'}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$$

建筑物所得热量为

$$Q = -Q_2 + (-Q_2') = \frac{T_2}{T_1}Q_1 + \frac{T_2}{T_2 - T_1'}\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1}Q_1$$

Q 为供给热机热量为 Q_1 时给建筑物的热量。因此，供给热机单位热量时，给建筑物的热量为

$$\frac{Q}{Q_1}=\frac{\frac{T_2}{T_1}Q_1+\frac{T_2}{T_2-T_1'}\cdot\frac{T_1-T_2}{T_1}Q_1}{Q_1}=\frac{T_2\,(T_1-T_1')}{T_1\,(T_2-T_1')}=\frac{293\text{K}\cdot(373\text{K}-276\text{K})}{373\text{K}\cdot(293\text{K}-276\text{K})}=4.48$$

例 10. 工业制造水煤气是将水通过热的焦炭，这时发生如下两个反应：





将如此获得的水煤气冷却至室温，即得 CO、H_2 和 CO_2 的气体混合物。

(1) 假定制造时只有第一个反应，问 25℃、$p^\ominus$ 下，1.00dm^3 水煤气的燃烧热是多少？

(2) 若有 95% 的碳变成 CO，5% 的碳变成 CO_2，此时 1.00dm^3 水煤气的燃烧热为多少？

假定所有燃烧产物均为气态，并已知下列数据：

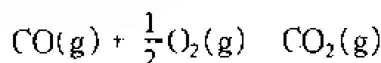
物质	CO(g)	CO_2(g)	H_2O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus$(298.15K)/kJ·mol^{-1}	−110.54	−393.51	−241.84

解： (1) 因只有第一个反应发生，水煤气的组成为 $n(CO):n(H_2)=1:1$，1.00dm^3 水煤气中含 CO(g) 及 H_2(g) 的物质的量为

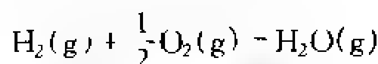
$$n(H_2)=n(CO)=x(CO)n=x(CO)\cdot\frac{pV}{RT}$$

$$=\frac{1.00}{1.00+1.00}\cdot\frac{100\times10^3\text{Pa}\times1.00\times10^{-3}\text{m}^3}{8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\text{K}}=0.0202\text{mol}$$

根据题给数据可算出下列燃烧反应热效应：



$$\Delta_c H_m^\ominus(CO)=\sum_B\Delta_f H^\ominus(B)=[-393.51-(-110.54)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-282.97\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_c H_m(H_2)=\sum_B\Delta_f H^\ominus(B)=-241.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以，1.00dm^3 水煤气的燃烧热为

$$\Delta_c H^\ominus=n(H_2)\Delta_c H_m(H_2)+n(CO)\Delta_c H_m^\ominus(CO)$$

$$=0.0202\text{mol}\times(-241.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+0.0202\text{mol}\times(-283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$=-10.5\text{kJ}$$

(2) 此时水煤气的组成为 $n(CO):n(CO_2):n(H_2)=0.95:0.05:1.05$，则 1.00dm^3 水煤气中含 CO(g) 及 H_2(g) 的量分别为

$$n(CO)=\frac{0.95}{0.95+0.05+1.05}\times\frac{100\times10^3\text{Pa}\times1.00\times10^{-3}\text{m}^3}{8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\text{K}}=0.0187\text{mol}$$

$$n(H_2)=\frac{1.05}{0.95+0.05+1.05}\times\frac{100\times10^3\text{Pa}\times1.00\times10^{-3}\text{m}^3}{8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\text{K}}=0.0207\text{mol}$$

1.00dm^3 水煤气的燃烧热为：

$$\Delta_c H=n(CO)\Delta_c H_m(CO)+n(H_2)\Delta_c H_m^\ominus(H_2)$$

$$=0.0187\text{mol}\times(-283.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+0.0207\text{mol}\times(-241.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

10.5kJ

例 11. 已知298.2K下 $\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l) = -1366.8kJ\cdot mol^{-1}$；水与乙醇的摩尔蒸发焓分别为 $44.01kJ\cdot mol^{-1}$、$42.61kJ\cdot mol^{-1}$；$C_2H_4(g)$、$H_2O(g)$及$CO_2(g)$的标准摩尔生成焓分别为 $52.26kJ\cdot mol^{-1}$、$-241.82kJ\cdot mol^{-1}$、$-393.51kJ\cdot mol^{-1}$，试求反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g) \to C_2H_5OH(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.2K)$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus(298.2K)$。

解： 方法一，用标准生成焓数据计算。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.2K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B,298.2K)$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,g) - \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_4,g) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$$

已知条件中无 $\Delta_f H_m(C_2H_5OH,g)$ 数据，可如下求得：

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

由 $\Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l) = 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) - \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$ 得：

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,l) = 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) - \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$= 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 3[\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) - \Delta_{vap} H_m^\ominus(H_2O,l)] - \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$= [2\times(-393.51) + 3\times(-241.82-44.01) - (-1366.8)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= -277.7kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,g) = \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5OH,l) + \Delta_{vap} H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$= (-277.7+42.6)kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= -235.1kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.2K) = [-235.1-52.26-(-241.82)]kJ\cdot mol^{-1} = -45.5kJ\cdot mol^{-1}$$

方法二，上述计算过程较麻烦，如充分利用条件，在指定的始末态之间设计一条可直接计算有关状态函数变的过程，即利用状态函数法，可使运算简化。在298K及各组分均处在标准态下设计过程如下：

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus} C_2H_5OH(g) + 3O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_4} C_2H_5OH(l) + 3O_2(g)$$

（$\uparrow \Delta H_3$；$\downarrow \Delta H_5$）

$$2C(石墨) + 3H_2(g) + 3.5O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_1} 2CO_2(g) + 3H_2O(g) \xrightarrow{\Delta H_2} 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

$$\Delta H_1 = 2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$$
$$\Delta H_2 = 3[-\Delta_{vap} H_m^\ominus(H_2O,l)]$$
$$\Delta H_3 = \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_4,g) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)$$
$$\Delta H_4 = -\Delta_{vap} H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$\Delta H_5 = \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.2K) = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$$
$$= 2\times(-393.51) + 3\times(-241.82) + 3\times(-44.01) - 52.26$$

$(\quad 241.82) \quad , \quad 42\ 6) \quad (\quad 1366\ 8)]\text{kJ}\cdot\text{mol}$

$45\ 5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{\ 1}$

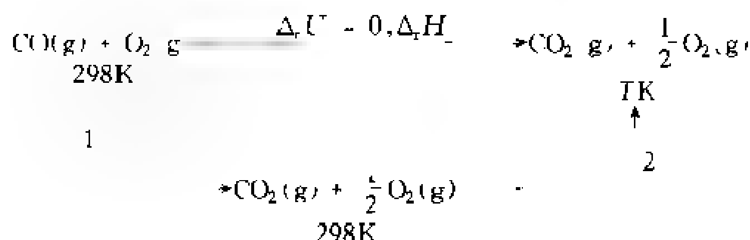
$\Delta_r U_m(298\ 2\text{K} \quad \Delta_r H_m(298\ 2\text{K} \quad \sum_B \nu_{B,g} RT$

$45\ 5\times10^3\text{J}\cdot\text{mol} \quad (1 \quad 1 \quad 1)\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{\ 1}\cdot\text{K}^{\ 1}\times 298.2\text{K}$

$43\ 0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{\ 1}$

例 12. 将温度为298.2 K 的 1.00mo $CO(g)$ 与理论量 2 倍的 $O_2(g)$ 置于一绝热恒容的容器中，假定反应完全，且气体均可视为理想气体，求该过程的焓变 已知 $C_{p,m}(O_2)$ 30.0J·K$^{\ 1}$·mol$^{\ 1}$，$C_{p,m}(CO_2)$ 45.0J·K$^{\ 1}$·mol，$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g,298.2\text{K})$ 393.51kJ·mol，$\Delta_f H_m(CO,298.2\text{K})$ 110.52kJ·mol$^{\ 1}$.

解： 绝热恒容过程 Q 0，W 0，所以 ΔU 0，据此可求出终态温度 T。根据题意可设计如下过程：



虽然反应不是在 $p^{\ominus}$ 下进行的，但是产物及反应物均为理想气体，而理想气体的内能及焓只是温度的函数，故 $\Delta_r H_m$ $\Delta_r H_m$

$\Delta H_1 \quad [\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2) \quad \Delta_f H_m^{\ominus}(CO)]\cdot\text{mol}^{\ 1} \quad [\quad 393.15 \quad (-110.52)]\text{kJ} \qquad 282.99\text{kJ}$

$\Delta U_1 \quad \Delta H_1 - \Delta n_g RT$

$282.99\times10^3\text{J} \quad (1.00 \quad 1\ 50)\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{\ 1}\cdot\text{K}^{\ 1}\times 298.2\text{K}$

$2.818\times10^5\text{J}$

$$\Delta U_2 \quad \int_{298\ 2\text{K}}^{T} [n(CO_2)C_{V,m}(CO_2) + n(O_2)C_{V,m}(O_2)]\text{d}T$$

$$\int_{298\ 2\text{K}}^{T}\left[(45\ 0 \quad 8.31) + \frac{1}{2}(30.0 \quad 8.31)\right]\text{J}\cdot\text{K} \quad \cdot \text{d}T$$

$(47.54\text{K}^{\ 1}\cdot T \quad 1.417\times10^4)\text{J}$

$\Delta_r U - \Delta U_1 + \Delta U_2 \qquad 2.818\times10^5\text{J} + 47.54\text{J}\cdot\text{K}^{\ 1}\cdot T \quad 1.417\times10^4\text{J} = 0$

$T \quad 6224\text{K}$

$\Delta_r H \quad \Delta_r U + \Delta(pV)$

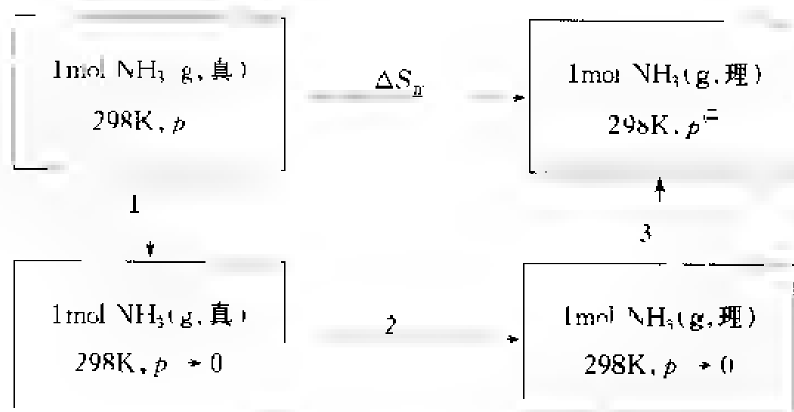
$\sum_B \nu_B RT$

$= 1.50\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{\ 1}\cdot\text{K}^{\ 1}\times 6224\text{K} - 2.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{\ 1}\times 298.2\text{K}$

$7.27\times10^4\text{J}$

例 13. 试求25℃、100kPa 下氨的标准熵 $S^{\ominus}$ 与该条件下真实气体的规定熵 S 之差 ΔS_m，真实气体的 pVT 关系服从贝特洛方程 $PV_m \quad RT\left[1 + \frac{9}{128}\frac{pT_c}{p_c T}\left(1 \quad 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$，氨的临界参数 T_c 405.48K，p 11.6p

解： 所求熵差是由于真实气体与理想气体的差别造成的，为此设计以下过程：



1、2、3 皆为等温变化过程，故

$$\Delta S = \int_{p}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$$

1mol 理想气体

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

1mol 真实气体

$$V = \frac{RT}{p}\left[1 + \frac{9}{128}\,\frac{pT_c}{p_c T}\left(1 - 6\,\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{9R}{128}\cdot\frac{T_c}{p_c}\times\left(12\,\frac{T_c^2}{T^3}\right) = \frac{R}{p}\left(1 + \frac{27}{32}\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^3}\right)$$

所以

$$\Delta S_1 = -\int_{100\times10^3\mathrm{Pa}}^{0}\frac{R}{p}\left(1 + \frac{27}{32}\cdot\frac{p}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^3}\right)\mathrm{d}p$$

$$\Delta S_2 = 0$$

$$\Delta S_3 = -\int_{0}^{100\times10^3\mathrm{Pa}}\frac{R}{p}\,\mathrm{d}p$$

$$\Delta S_{\text{Ⅱ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

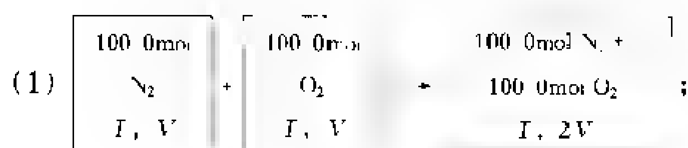
$$= \int_{0}^{100\times10^3\mathrm{Pa}}\left(\frac{27}{32}\cdot\frac{R}{p_c}\cdot\frac{T_c^3}{T^3}\right)\mathrm{d}p$$

$$= \int_{0}^{100\times10^3\mathrm{Pa}}\frac{27}{32}\cdot\frac{R}{11.6\times100\times10^3\mathrm{Pa}}\cdot\left(\frac{405\mathrm{K}}{298\mathrm{K}}\right)^3\mathrm{d}p$$

$$= 0.822\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

例 14. 计算下列各气体过程的 ΔS。

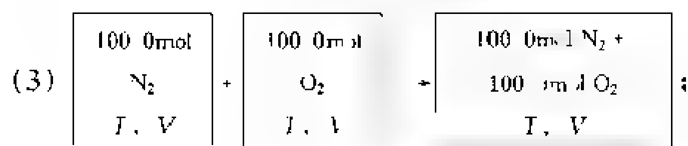
(1)



；

(2) 同 (1)，将 O_2 变成 N_2；

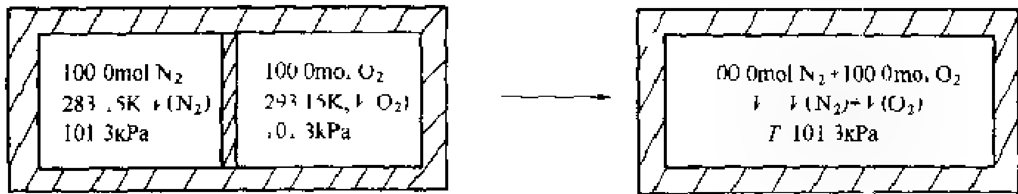
(3)



；

(4) 同 (3)，将 O_2 变成 N_2；

(5) 一绝热容器，用隔板分成两部分（见下图），抽出隔板，气体混合：



(6) 同 (5)，将 O_2 变成 N_2。

解：(1) 此为理想气体等温混合

$$\Delta S = \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2)$$

$$= n(N_2)R\ln\frac{2V}{V} + n(O_2)R\ln\frac{2V}{V}$$

$$= 2\times 100.0\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln 2$$

$$= 1153\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 始终态相同，故 $\Delta S = 0$。

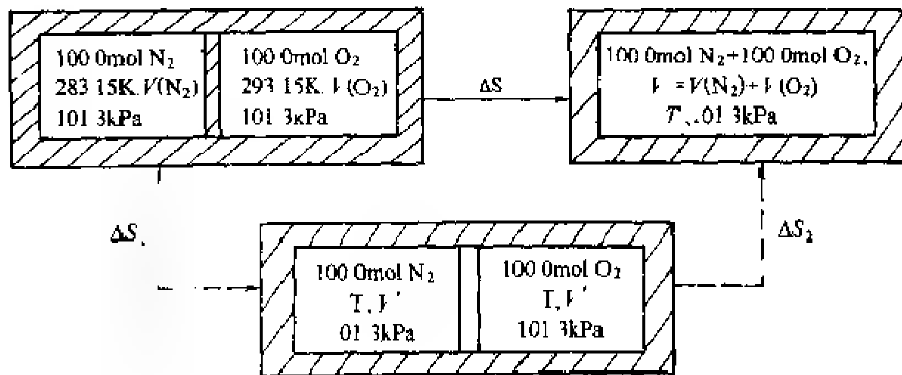
(3) 理想气体等温等容混合

$$\Delta S = \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2) = n(N_2)R\ln\frac{V}{V} + n(O_2)R\ln\frac{V}{V} = 0$$

(4) 理想气体等温过程

$$\Delta S = n(N_2+O_2)R\ln\frac{V}{2V} = 200.0\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{1}{2} = -1153\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(5) 设计过程分两步进行，先等压变温至两部分气体温度均为 T，各自体积为 V'；再等温混合，体积变为 $2V'[2V' = V = V(N_2)+V(O_2)]$，如下图所示：



则 $$n(N_2)C_{p,m}(N_2)(T-283.15\text{K}) = n(O_2)C_{p,m}(O_2)(293.15\text{K}-T)$$

$$T = 288.15\text{K}$$

$$V = 2V' = V_{N_2} + V_{O_2}$$

$$= \frac{100.0\text{mol}\times R\times 283.15\text{K}}{101.3\text{kPa}} + \frac{100.0\text{mol}\times R\times 298.15\text{K}}{101.3\text{kPa}}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= n(N_2)C_{p,m}(N_2)\ln\frac{288.15\text{K}}{283.15\text{K}} + n(O_2)C_{p,m}(O_2)\ln\frac{288.15\text{K}}{293.15\text{K}}$$

$$+ n(N_2)R\ln\frac{2V'}{V'} + n(O_2)R\ln\frac{2V'}{V'}$$

$$100.0\text{mol}\times\frac{7}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{288.15\text{K}}{283.15\text{K}}$$

$$+\frac{7}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{288.15\text{K}}{293.15\text{K}} + 2\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln 2$$

$= 1153\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(6) 同 (5) 相比，$\Delta S_2 = 0$，所以：

$$\Delta S = \Delta S_1 = n(\text{N}_2)C_{p,\text{m}}(\text{N}_2)\ln\frac{288.15\text{K}}{283.15\text{K}} + n(\text{O}_2)C_{p,\text{m}}(\text{O}_2)\ln\frac{288.15\text{K}}{293.15\text{K}}$$

$$= 100.0\text{mol}\times\frac{7}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{288.15\text{K}}{283.15\text{K}} + 100.0\text{mol}$$

$$\times\frac{7}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\ln\frac{288.15\text{K}}{293.15\text{K}}$$

$$= 0.876\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

例 15. 将2.00 mol 水由 27℃、$1p^\ominus$ 变为 37℃、$40p^\ominus$，计算其熵变。已知 $C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$V_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = 18.0\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，膨胀系数 $\alpha = 3.04\times10^{-4}\text{K}^{-1}$。

解： 设该纯物质均相系统 $S = S(T,p)$，则

$$\text{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{d}p = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{d}p$$

根据麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

根据对应系数关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T}$$

且

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

所以

$$\text{d}S = \frac{C_p}{T}\text{d}T - \alpha V \text{d}p$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\text{m}}}{T}\text{d}T - \int_{p_1}^{p_2}\alpha n V_\text{m}\text{d}p$$

$$= nC_{p,\text{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} - \alpha n V_m(p_2 - p_1)$$

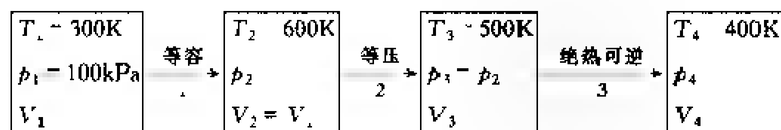
$$= 2.00\text{mol}\times 75.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln\frac{310\text{K}}{300\text{K}}$$

$$- 3.04\times10^{-4}\text{K}^{-1}\times 2.00\text{mol}\times 18.0\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\times 39\times 100\times 10^3\text{Pa}$$

$$= 4.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

例 16. 10.0 mol 双原子分子理想气体由始态 300K、100kPa，依次经下列过程：恒容加热到 600K；恒压冷却到 500K；绝热可逆膨胀至 400K，求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。已知该气体的绝热指数为 $\gamma = 1.4$，$S(300\text{K}) = 100.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。

解： 10.0mol 双原子分子理想气体系统的变化过程可表示为



对理想气体 $\gamma = C_{p,\text{m}}/C_{V,\text{m}}$，且 $C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$，所以

$$C_{V,\text{m}} = 2.5R,\quad C_{p,\text{m}} = 3.5R$$

理想气体热力学能及焓只是温度的函数，故：

$$\Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_4 - T_1)$$

$= 10.0\text{mol}\times 2.5\times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(400\text{K}-300\text{K})$

$= 20.8\text{kJ}$

$\Delta H = nC_{p,m}(T_4 - T_1)$

$= 10.0\text{mol}\times 3.5\times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(400\text{K}-300\text{K})$

$= 29.1\text{kJ}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$= nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nC_{p,m}\ln\frac{T_3}{T_2} + 0$$

$$= 10.0\text{mol}\times 2.5\times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{600\text{K}}{300\text{K}} + 10.0\text{mol}\times 3.5 \times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{500\text{K}}{600\text{K}}$$

$= 91.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$S_{终} = S_{始} + \Delta S$

$= 100.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 91.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 191.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$

$= 20.8\times 10^3\text{J} - (400\text{K}\times 191.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 300\text{K}\times 100.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$

$= -2.56\times 10^4\text{J}$

$\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$

$= \Delta A + nR\Delta T$

$= -2.56\times 10^4\text{J} + 10.0\text{mol}\times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(400\text{K}-300\text{K})$

$= -1.73\times 10^4\text{J}$

功和热为途径函数，需按实际过程计算：

$W_1 = 0$

$W_2 = -p_2(V_3 - V_2) = -nR(T_3 - T_2)$

$W_3 = \Delta U_3 = nC_{V,m}(T_4 - T_3)$

$W = W_1 + W_2 + W_3$

$= 0 - nR(T_3 - T_2) + nC_{V,m}(T_4 - T_3)$

$= -10.0\text{mol}\times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(500\text{K} - 600\text{K}) + 10.0\text{mol}\times 2.5 \times 8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(400\text{K} - 500\text{K})$

$= -12.5\text{kJ}$

$Q = \Delta U - W = 20.8\text{kJ} - (-12.5\text{kJ}) = 33.3\text{kJ}$

例 17. 1.00 mol 氧气由 298.2K、$p^{\ominus}$ 分别经如下几个过程膨胀至 $0.5p^{\ominus}$：

(1) 等温可逆膨胀至终态；

(2) 等温抗外压为 $0.5p^{\ominus}$ 膨胀至终态；

(3) 绝热可逆膨胀至终态；

(4) 绝热抗 $0.5p^{\ominus}$ 外压膨胀至终态；

(5) 绝热自由膨胀至终态。

求以上各过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS。已知 $S_m^{\ominus}(O_2, g, 298.2\text{K}) = 205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，且氧气可视为理想气体。

解：（1）$\Delta U_1=0$，$\Delta H_1=0$

$$Q_1=-W_1=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$=1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.2\text{K}\times\ln\frac{p^{\ominus}}{0.5p^{\ominus}}$$

$$=1.72\times 10^3\text{J}$$

$$\Delta A_1=\Delta G_1=W_1=-1.72\times 10^3\text{J}$$

$$\Delta S_1=nR\ln\frac{p_1}{p_2}=1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{p^{\ominus}}{0.5p^{\ominus}}=5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

（2）$\Delta U_2=0$，$\Delta H_2=0$，$\Delta S_2=\Delta S_1$，$\Delta A_2=\Delta A_1$，$\Delta G_2=\Delta G_1$

$$W_2=-Q_2=-p_{外}(V_2-V_1)=-p_{外}\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$=-0.5p^{\ominus}\times 1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.2\text{K}\left(\frac{1}{0.5p^{\ominus}}-\frac{1}{p^{\ominus}}\right)$$

$$=-1.24\times 10^3\text{J}$$

（3）$Q_3=0$，$\Delta S_3=0$

$$T_2=T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}=298.2\text{K}\times\left(\frac{p^{\ominus}}{0.5p^{\ominus}}\right)^{(1-1.4)/1.4}=244.6\text{K}$$

$$\Delta U_3=W_3=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=1.00\text{mol}\times\frac{5}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(244.6\text{K}-298.2\text{K})$$

$$=-1.11\times 10^3\text{J}$$

$$\Delta H_3=nC_{p,\text{m}}(T_2-T_1)$$

$$=1.00\text{mol}\times\frac{7}{2}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(244.6\text{K}-298.2\text{K})$$

$$=-1.56\times 10^3\text{J}$$

$$\Delta A_3=\Delta U_3-S\Delta T_3$$

$$=-1.11\times 10^3\text{J}-205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times(244.6\text{K}-298.2\text{K})$$

$$=9.88\times 10^3\text{J}$$

$$\Delta G_3=\Delta H_3-S\Delta T_3$$

$$=-1.56\times 10^3\text{J}-205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times(244.6\text{K}-298.2\text{K})$$

$$=9.43\times 10^3\text{J}$$

（4）绝热不可逆过程

$$Q_4=0,\Delta U_4=W_4$$

而
$$\Delta U_4=nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1)=n\times\frac{5}{2}R(T_2-T_1)$$

$$W_4=-p_{外}(V_2-V_1)=-p_{外}\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)=-nRp_{外}\left(\frac{T_2}{p_2}-\frac{T_1}{p_1}\right)$$

所以
$$n\times\frac{5}{2}R(T_2-T_1)=-nRp_{外}\left(\frac{T_2}{p_2}-\frac{T_1}{p_1}\right)$$

即
$$\frac{5}{2}\times(T_2-298.2\text{K})=-0.5p^{\ominus}\times\left(\frac{T_2}{0.5p^{\ominus}}-\frac{298.2\text{K}}{p^{\ominus}}\right)$$

解得
$$T_2 = 255.6\text{K}$$

所以 $\Delta U_4 = W_4$

$$= nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$
$$= 1.00\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (255.6\text{K} - 298.2\text{K})$$
$$= -885\text{J}$$

$$\Delta H_4 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$
$$= 1.00\text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (255.6\text{K} - 298.2\text{K})$$
$$= -1.24 \times 10^3\text{J}$$

$$\Delta S_4 = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= 1.00\text{mol} \times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{p^\ominus}{0.5p^\ominus}$$
$$+ 1.00\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{255.6\text{K}}{298.2\text{K}}$$
$$= 2.56\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S_4 = 205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 2.56\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 207.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_4 = \Delta U_4 - \Delta(TS)_4$$
$$= -885\text{J} - (255.6\text{K} \times 207.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 298.2\text{K} \times 205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$= 7195\text{J}$$

$$\Delta G_4 = \Delta H_4 - \Delta(TS)_4$$
$$= -1.24 \times 10^3\text{J} - (255.6\text{K} \times 207.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 298.2\text{K} \times 205.03\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$= 6.84 \times 10^3\text{J}$$

由（3）、（4）可知，从同一始态出发，经绝热可逆和绝热不可逆过程，其 T_2 不同，即不可能到达同一终态。

（5）绝热自由膨胀，$Q_5 = 0$，$W_5 = 0$，故 $\Delta U_5 = 0$，说明该过程为等温过程，则始终态与（1）相同，所以：

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 = 0 \qquad \Delta A_5 = \Delta A_1 = -1.72 \times 10^3\text{J}$$
$$\Delta G_5 = \Delta G_1 = -1.72 \times 10^3\text{J} \qquad \Delta S_5 = \Delta S_1 = 5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

例 18. 在300 K、101325Pa 下，将 10.0m^3 空气分成 N_2（g）与 O_2（g）（假定空气为理想气体，空气中氧气和氮气的物质的量分数分别为 21%和 79%。），计算：

（1）系统的 ΔS 及 ΔG；

（2）完成该过程最小需多少功？

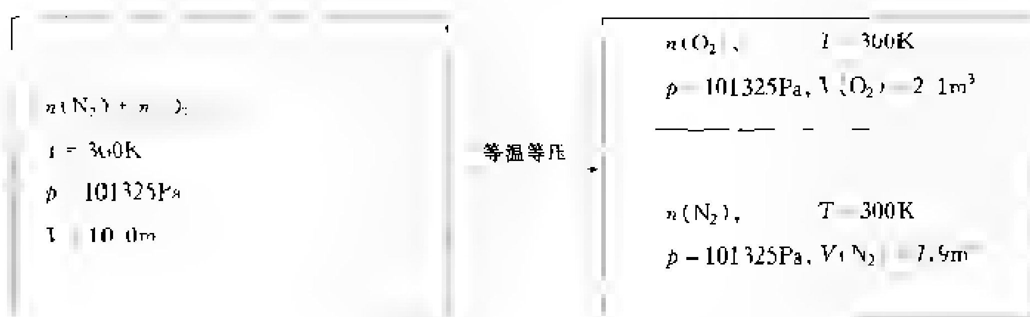
（3）系统将放出多少热？

解：（1）10.0m^3 空气中含 N_2（g）与 O_2（g）的物质的量分别为

$$n(O_2) = \frac{p(O_2)V}{RT} = \frac{0.21 \times 101325\text{Pa} \times 10.0\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\text{K}} = 85.3\text{mol}$$

$$n(N_2) = \frac{p(N_2)V}{RT} = \frac{0.79 \times 101325\text{Pa} \times 10.0\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\text{K}} = 320.9\text{mol}$$

根据题意，变化过程可表示为



则
$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2)\\ &= n(N_2)R\ln\frac{V(N_2)}{V} + n(O_2)R\ln\frac{V(O_2)}{V}\\ &= 320.9\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{7.9\text{m}^3}{10.0\text{m}^3}\\ &\quad + 85.3\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{2.1\text{m}^3}{10.0\text{m}^3}\\ &= -1736\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

该过程为理想气体等温过程，$\Delta H = 0$，所以

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 300\text{K}\times(-1736\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = 5.21\times10^5\text{J}$$

(2) 假设过程可逆，则耗功最少，为

$$W_R = \Delta U - Q_R = \Delta U - T\Delta S = 0 - 300\text{K}\times(-1736\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = 5.21\times10^5\text{J}$$

(3) $Q_R = T\Delta S = -5.21\times10^5\text{J}$

例 19. 始态为101 kPa、100℃ 的 1mol 水与 100℃ 的大热源接触，分别经以下两途径达到同一终态：

(1) 等压转变为 101kPa、100℃ 的水蒸气；

(2) 向真空蒸发为 101kPa、100℃ 的水蒸气，

分别计算两过程的 Q、W、ΔU、ΔH、$\Delta S_{系}$、$\Delta S_{环}$、$\Delta S_{总}$、ΔA、ΔG，并说明用哪些方法可以判断过程 (2) 是否可逆。已知 101kPa、100℃ 的水的摩尔气化热为 $40.71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；水和水蒸气的摩尔体积分别为 $18.8\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $3.02\times10^{-2}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：(1) 此为等温等压可逆相变过程，所以

$$Q = \Delta H = 4.071\times10^4\text{J}$$

$$\begin{aligned}W &= -p_{外}(V_g - V_l)\\ &= -1.01\times10^5\text{Pa}\times(3.02\times10^{-2}\text{m}^3 - 18.8\times10^{-6}\text{m}^3)\\ &= -3.06\times10^3\text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = 4.071\times10^4\text{J} - 3.06\times10^3\text{J} = 3.765\times10^4\text{J}$$

$$\Delta S_{系} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{4.071\times10^4\text{J}}{373.2\text{K}} = 109.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} = -109.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总} = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 37.65\times10^3\text{J} - 373.2\text{K}\times109.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -3.06\times10^3\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

(2) 该过程始终态与 (1) 相同，因此，系统状态函数增量也与 (1) 相同，即

$$\Delta U = 3.765\times10^4\text{J};\ \Delta H = 4.071\times10^4\text{J};$$

$$\Delta S_{系} = 109.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1};\ \Delta A = -3.06\times10^3\text{J};\ \Delta G = 0$$

而 Q、W、$\Delta S_{环}$ 等由过程决定，因为是向真空膨胀，所以

$$W = 0$$

$$Q = \Delta U + W = 3.765\times10^4\text{J}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} = -\frac{3.765\times10^4\text{J}}{373.2\text{K}} = -100.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 109.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 100.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 8.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

判断该过程是否可逆有以下几种方法。

① 沿原过程的逆过程使系统复原，则逆过程的功和热分别为

$$W' = -p_{外}(V_l - V_g) = -101\times10^3\text{Pa}\times(18.8\times10^{-6}\text{m}^3 - 3.02\times10^{-2}\text{m}^3) = 3.06\times10^3\text{J}$$

$$Q' = -\Delta U - W = -3.765\times10^4\text{J} - 3.06\times10^3\text{J} = -4.071\times10^4\text{J}$$

$W + W' \neq 0$，$Q + Q' \neq 0$，即沿着原过程的逆过程不能使系统和环境都复原，因此，该过程为不可逆过程。

② $\Delta S_{孤} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 8.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$，故该过程为不可逆（实际是自发）过程。

③ 将水及一部分真空作为系统，则该过程为等温等容无非体积功过程。因 $\Delta A = -3.06\times10^3\text{J} < 0$，所以为不可逆（自发）过程。

显然用状态函数作判据更简便。

例 20. 1.00 mol 压力为 101325Pa 的液体在其正常沸点 T_b 下于真空容器中蒸发，最终变为与始态同温同压的 1.00mol 蒸汽，计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。已知此液体在 60℃ 时的饱和蒸汽压为 50663Pa，蒸发热为 $35000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，并假设蒸发热与温度无关，蒸汽为理想气体，计算中液体体积可以忽略。

解： 先求出正常沸点温度。根据克-克方程

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b}\right)$$

将已知数据代入，得

$$\ln\frac{101325\text{Pa}}{50663\text{Pa}} = \frac{35000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{333.2\text{K}} - \frac{1}{T_b}\right)$$

解得

$$T_b = 352.5\text{K}$$

向真空蒸发，$p_{外} = 0$，所以

$$W = 0$$

因为始终态与正常沸点下的等温等压可逆相变相同，所以状态函数增量也与可逆相变过程相同，即

$$\Delta H = 35000\text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(pV)\\ &\approx \Delta H - p_g V_g\\ &= \Delta H - nRT\\ &= 35000\text{J} - 1.00\text{mol}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times352.5\text{K}\\ &= 32069\text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \frac{n\Delta_{vap}H_m}{T} = \frac{1.00\text{mol}\times35000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{352.5\text{K}} = 99.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -32069J - 352.5K \times 99.3J \cdot K^{-1} = -2934J$

$\Delta G = 0$

$Q = \Delta U - W = 32069J - 0 = 32069J$

例 21. 将一内装 0.100 mol、308.2K、101.3kPa 的乙醚的微小玻泡放入 308.2K、101.3kPa、10.0dm³ 的恒温瓶中，其中充满了氮气。将小玻泡打碎后，乙醚完全气化，与氮气形成理想混合气体。已知 308.2K 为乙醚的正常沸点，其蒸发热为 25.10kJ·mol⁻¹，计算：

(1) 混合气体中乙醚的分压；

(2) 氮气的 ΔH、ΔS、ΔG；

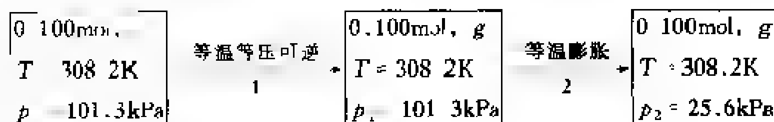
(3) 乙醚的 ΔH、ΔS、ΔG。

解：(1) 根据分压定义

$$p(乙) = \frac{n(乙)RT}{V} = \frac{0.100mol \times 8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 308.2K}{10.0 \times 10^{-3}m^3} = 2.56 \times 10^4 Pa$$

(2) 氮气在混合前后温度、压力、体积均未发生变化，故其 $\Delta H = 0$，$\Delta S = 0$，$\Delta G = 0$。

(3) 乙醚的变化过程可表示为



$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 25.10kJ + 0 = 25.10kJ$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{n\Delta_{vap}H_m}{T} + nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= \frac{0.100mol \times 25.10 \times 10^3J}{308.2K} + 0.100mol \times 8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln\frac{101.3 \times 10^3Pa}{25.6 \times 10^3Pa}$$

$= 9.3J \cdot K^{-1}$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_1 + (\Delta H_2 - T\Delta S_2)$

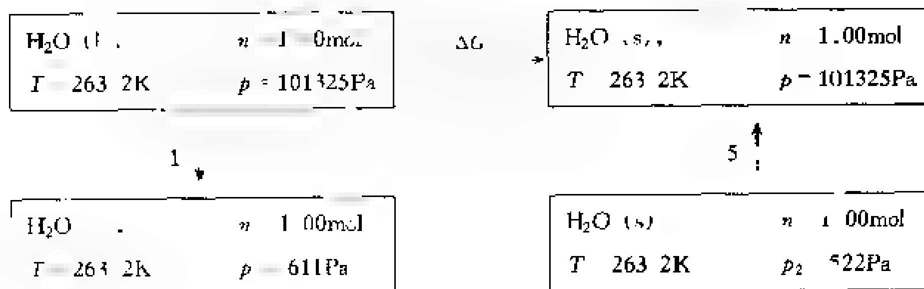
$$= 0 + 0 - 308.2K \times 0.100mol \times 8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\ln\frac{101.3 \times 10^3Pa}{25.6 \times 10^3Pa}$$

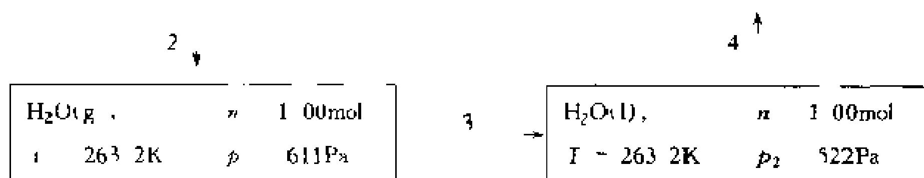
$= -352J$

注意：乙醚与氮气混合过程中，乙醚气体的温度、压力、体积均不发生变化，故乙醚在混合过程中 $\Delta S_{混} = 0$，$\Delta G_{混} = 0$，$\Delta H_{混} = 0$，在上述计算中不必考虑混合过程的增量。

例 22. 试计算263.3 K、101325Pa 下 1.00mol H_2O (l) 凝结为 H_2O (s) 的 ΔG，并判断该过程是否自发。已知 263.2K 时 H_2O (s) 和 H_2O (l) 的饱和蒸汽压分别为 552Pa 和 611Pa。

解：根据题给数据设计以下过程：





则
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$
因为凝聚相 G 随压力变化很小，在压力变化范围不大时可略，故
$$\Delta G_1 = 0,\ \Delta G_5 = 0$$
而过程 2 和过程 4 为等温等压可逆相变过程，故
$$\Delta G_2 = 0,\ \Delta G_4 = 0$$
所以 $\Delta G = \Delta G_3 = nRT\ln\dfrac{p_2}{p_1} = 1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\dfrac{522\text{Pa}}{611\text{Pa}} = -222\text{J}$

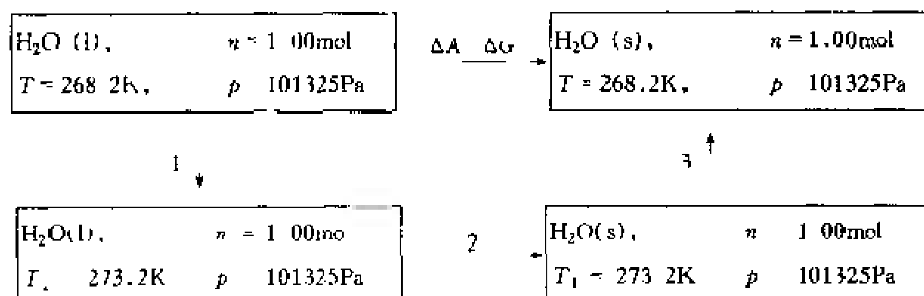
例 23. 1.00 mol 过冷水在 268.2K、101.325kPa 下凝固，计算：

(1) 最大非膨胀功及最大功；

(2) 如此过程在 10132.5kPa 下进行，最大功和最大非膨胀功。

已知 H_2O 的摩尔质量为 $18.01\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，冰与水的密度分别为 $0.917\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.990\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，冰与水的摩尔热容差为 $37.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，冰在正常熔点时的熔化热为 $6.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解：(1) 由等温条件下 $\Delta A_T = W_{max}$，等温等压条件下 $\Delta G_{T,p} = W'_{max}$，可知，求该过程的最大功和最大非膨胀功，即是求该过程的 ΔA 和 ΔG。为此设计如下可逆过程：



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$= \int_T^{T_1} nC_{p,m}(l)\,dT + n\Delta_{sol}H_m + \int_{T_1}^{T} nC_{p,m}(s)\,dT$$
$$= n\Delta_{sol}H_m + \int_T^{T_1} n[C_{p,m}(l) - C_{p,m}(s)]\,dT$$
$$= 1.00\text{mol}\times(-6.01\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) + \int_{268.2\text{K}}^{273.2\text{K}}(1.00\text{mol}\times 37.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\,dT$$
$$= -5.82\times10^3\text{J}$$
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$
$$= nC_{p,m}(l)\ln\frac{T_1}{T} + \frac{n\Delta_{sol}H_m}{T_1} + nC_{p,m}(s)\ln\frac{T}{T_1}$$
$$= \frac{n\Delta_{sol}H_m}{T_1} + n[C_{p,m}(l) - C_{p,m}(s)]\ln\frac{T_1}{T}$$
$$= \frac{1.00\text{mol}\times(-6.01\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})}{273.2\text{K}} + 1.00\text{mol}\times 37.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{273.2\text{K}}{268.2\text{K}}$$
$$= -21.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -5.82\times10^{3}\text{J} - 268.2\text{K}\times(-21.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) = -107.3\text{J}$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p(V_s - V_l)$$

$$= -107.3\text{J} - 101325\text{Pa}\times\left(\frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.917\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.990\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right)$$

$$= -107.4\text{J}$$

(2) 分别以 ΔG_1 及 ΔG_2 表示 101.325kPa 及 10132.5kPa 下 268.2K 过冷水凝固的吉布斯函数变，将对应系数关系式 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ 应用于过冷水凝固过程，得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta_{sol} V$$

将上式积分得：

$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} \text{d}\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta_{sol} V \text{d}p$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta_{sol} V (p_2 - p_1)$$

$$= -107.3\text{J} + \left(\frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.917\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.990\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right)$$

$$\times(10132.5 - 101.325)\times10^{3}\text{Pa}$$

$$= -92.8\text{J}$$

$$\Delta A_2 = \Delta G_2 - \Delta(pV)$$

$$= \Delta G_2 - p(V_s - V_l)$$

$$= -92.8\text{J} - 10132.5\times10^{3}\text{Pa}\times\left(\frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.917\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{18.01\times10^{-3}\text{kg}}{0.990\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right)$$

$$= -107.4\text{J}$$

例 24. 灰锡与白锡在 $p^\ominus$、292K 时达两相平衡，已知在 80～300K 间 $C_{p,\text{m}}(\text{白锡})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = C_{p,\text{m}}(\text{灰锡}) + 2.050 + 1.360\times10^{-7}(300 - T/\text{K})^3$，273K 时灰锡→白锡 $\Delta H_\text{m} = 2226\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(1) 将 ΔH_m 表示为温度的关系式；

(2) 将 ΔG_m 表示为温度的关系式；

(3) 260K 时灰锡与白锡何者稳定？

解：(1) 相变过程为



$$\text{Sn (灰)} \xrightarrow{p} \text{Sn (白)}$$

根据基尔霍夫定律

$$\Delta H_\text{m}^\ominus(T)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta H_\text{m}^\ominus(273\text{K})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + \int_{273\text{K}}^{T} \Delta_{\text{灰}}^{\text{白}} C_{p,\text{m}}\text{J}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{d}T$$

$$= 2226 + \int_{273\text{K}}^{T}[2.050 + 1.360\times10^{-7}\times(300 - T/\text{K})^3]\text{K}^{-1}\text{d}T$$

$$= 1391 + 5.722T/\text{K} - 0.01836(T/\text{K})^2 + 4.08\times10^{-5}(T/\text{K})^3$$

$$- 3.400\times10^{-8}(T/\text{K})^4$$

(2) 根据吉布斯-赫姆霍兹公式

$$\text{d}\left(\frac{\Delta G_\text{m}^\ominus}{T}\right) = -\frac{\Delta H_\text{m}^\ominus}{T^2}\text{d}T$$

积分得

$$\int_{\frac{\Delta G_m^{\ominus}(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta G_m^{\ominus}(T)}{T}} d\left(\frac{\Delta G_m^{\ominus}}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T} \frac{\Delta H_m^{\ominus}}{T^2}$$

根据题意，在 $p^{\ominus}$ 及 298K 时，灰锡与白锡达两相平衡，即 $\Delta G^{\ominus}$ (298K) = 0，将此数据及求解 (1) 所得的 ΔH_m (T) — T 函数关系式代入上式，得

$$\int_0^{\frac{\Delta G_m^{\ominus}(T)}{T}} d\left(\frac{\Delta G_m}{T}\right) = -\int_{298K}^{T} \left[\frac{1391}{T^2/K^2} + \frac{5.722}{T/K} - 0.01836 + 4.08\times10^{-5}T/K - 3.40\times10^{-8}(T/K)^2\right]\cdot J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}dT$$

整理得

$$\Delta G_m(T)/J\cdot mol^{-1} = 1391 + 23.81T/K - 5.722(T/K)\ln(T/K) + 0.01836(T/K)^2 - 2.04\times10^{-5}(T/K)^3 + 1.133\times10^{-8}(T/K)^4$$

(3) 将 $T=260K$ 代入$\Delta G^{\ominus}(T)$ — T 关系式,得

$$\Delta G_m^{\ominus}(260K) = (1391 + 23.81\times260 - 5.722\times260\times\ln260 + 0.01836\times260^2 - 2.04\times10^{-5}\times260^3 + 1.133\times10^{-8}\times260^4)J\cdot mol^{-1} = 273J\cdot mol^{-1}$$

$\Delta G^{\ominus}(260K)>0$，说明在 $p^{\ominus}$ 及 260K 时，灰锡转变为白锡为非自发过程，而相反过程为自发过程。故在此条件下，灰锡为稳定晶型。

例 25. 证明$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$

证明：根据热力学基本方程

$$dH = TdS + Vdp$$

在等温条件下将上式对 p 求导，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

将麦克斯韦关系式$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$代入上式，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

由 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 可得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]_T\right\}_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

例 26. 试将组成不变的单相系统中$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$、$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$及理想气体的$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$用可测量 p、T、V、C_p 及 C_V 表示。

证明：根据热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$，在等压条件下

$$dH = TdS$$

又知等压条件下 $dH = C_p dT$，代入上式得

$$C_p dT = TdS$$

所以
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

由热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ 得等容条件下
$$dU = TdS$$

又知等容条件下 $dU = C_V dT$，代入上式得
$$C_V dT = TdS$$

所以
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

根据偏导数的循环法则可得
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -1$$

所以
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$$

$$= \frac{-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V} = \frac{-\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

$$= -\frac{C_p}{C_V}\frac{p}{V}$$

例 27. 若物质的摩尔定容热容与温度无关，试证范德华气体绝热可逆过程方程式为：$T(V_m - b)^{R/C_{V,m}} =$ 常数。

证明：对纯相封闭系统，设 $S_m = S_m(T, V_m)$，则
$$dS_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m}\right)_T dV_m$$

因
$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{C_{V,m}}{T},\quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}$$

所以
$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} dV_m$$

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{V,m}}{T}dT + \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} dV_m$$

对范德华气体
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}$$

故
$$\Delta S_m = C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b}$$

绝热可逆过程 $\Delta S = 0$，代入上式得
$$C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} = 0$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{V,m}} + \ln\left(\frac{V_{m,2}-b}{V_{m,1}-b}\right)^{R} = 0$$

所以 $$T(V_m - b)^{R/C_{V,m}} = 常数$$

1.4 习　　题

1. 选择正确答案

(1) 恒温时测定了一系列较低压力下气体 A 的 p、V_m 数据，可用外推法求取气体常数 R 的图是______。

A. $p - V_m$　　B. $pV_m - T$　　C. $pV_m - V_m$　　D. $pV_m/T - p$

(2) 均相纯物质在相同温度下 $C_{V,m} > C_{p,m}$ 的情况是______。

A. $(\partial p/\partial T)_V < 0$　　B. $(\partial V/\partial T)_p < 0$　　C. $(\partial p/\partial V)_T < 0$　　D. 不可能 $C_{V,m} > C_{p,m}$

(3) 1mol 单原子分子理想气体从 273K 及 202.6kPa 的初态经 PT = 常数的可逆途经压缩到 409.4kPa 的终态，则该过程的 ΔU 为______。

A. 1702J　　B. $-$406.8J　　C. 406.8J　　D. $-$1702J

(4) 理想气体从同一始态（p_1, V_1, T_1）出发分别经等温可逆和绝热可逆压缩至相同的终态体积 V_2，若两过程的功分别以 W_1 和 W_2 表示，则______。

A. $|W_1| > |W_2|$　B. $|W_1| = |W_2|$　C. $|W_1| < |W_2|$　D. 无法比较两者相对大小

(5) 当系统传热给环境时，系统的熵______。

A. 升高　　B. 不变　　C. 降低　　D. 无一定规律

(6) 系统经不可逆过程，其 $\Delta S_{系}$______。

A. $> \Delta S_{环}$　　B. $= \Delta S_{环}$　　C. $< \Delta S_{环}$　　D. 等于可逆过程 $\Delta S_{系}$

(7) 在 110℃、101325Pa 下 1mol 过热水蒸气凝结成水，则______。

A. $\Delta S_{系} < 0$, $\Delta S_{环} < 0$, $\Delta S_{总} < 0$　　B. $\Delta S_{系} < 0$, $\Delta S_{环} > 0$, $\Delta S_{总} > 0$

C. $\Delta S_{系} > 0$, $\Delta S_{环} > 0$, $\Delta S_{总} > 0$　　D. $\Delta S_{系} < 0$, $\Delta S_{环} > 0$, $\Delta S_{总} < 0$

(8) 在 298.2K、101.325kPa 下稀 H_2SO_4 溶液与 KOH 溶液中和，则______。

A. $\Delta U < 0$　　B. $\Delta H < 0$　　C. $\Delta S < 0$　　D. $\Delta G < 0$

(9) 理想气体由状态Ⅰ自由膨胀至状态Ⅱ，可作为该过程自发性判据的量是______。

A. ΔA　　B. ΔG　　C. ΔS　　D. ΔU

(10) 对 1mol 理想气体，其 $(\partial S/\partial V)_T$ 为______。

A. R/V　　B. 零　　C. R　　D. $-R/p$

(11) 让冰箱敞开门，在四周装有绝热板的室内工作，经过一段时间后，会发现______。

A. 室温下降了　　B. 室温升高了　　C. 室温没变化　　D. 没有耗电

(12) $dG = -SdT + Vdp$ 适用的过程是______。

A. $-$10℃、101.3kPa 下水凝固成冰　　B. 理想气体向真空膨胀

C. $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 未达平衡　D. 电解水制取氢

2. 判断正误

(1) 同温同压下任何气体都占有相同的体积。　　(　　)

(2) 符合理想气体状态方程的气体就是理想气体。　　(　　)

(3) 实际气体冷却到其临界点以下就能逐渐冷凝成液体。 (　　)

(4) 如一系统在变化过程中向环境放热，则该系统的热力学能必然减少。 (　　)

(5) 所有化合物的生成焓均小于零。 (　　)

(6) $dU=TdS-pdV$，理想气体向真空膨胀时，$dU=0$，$pdV=0$，所以$dS=0$。 (　　)

(7) 稳定平衡态系统的熵值最大，吉布斯和赫姆霍兹函数值最小。 (　　)

(8) $\Delta G>0$ 的反应不可能发生。 (　　)

(9) 100℃、101.3kPa 的水与 100℃ 大热源接触，向真空蒸发为 100℃、101.3kPa 的水气的过程会自动进行，因此 $\Delta G<0$。 (　　)

(10) 一定量理想气体的熵只是温度的函数。 (　　)

3. 填空

(1) 气体 A 和气体 B 的临界温度分别为 $T_c(A)$ 和 $T_c(B)$，已知 $T_c(A)>T_c(B)$，则________易于液化，________的压缩因子更接近 1。

(2) 某化学反应在恒压、绝热、只作膨胀功的条件下进行，系统的温度由 T_1 升高至 T_2，则 ΔH ________零；若该反应在恒温、恒压只做膨胀功的条件下进行，ΔH ________零。

(3) 纯物质可逆相变都是在________条件下进行的，对液体蒸发过程，若设 $V_g\gg V_l$，则必有 W ________；ΔH ________。

(4) 273K、101.325kPa 下，1molH_2O (s) 与 1molH_2O (l) 相比，H_s ________ H_l，U_s ________ U_l，S_s ________ S_l，G_s ________ G_l。

(5) 5.000mol 某理想气体（$C_{p,m}=29.36J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$）在绝热条件下由 273.2K、1.000MPa 膨胀到 203.6K，0.100MPa，该过程 $Q=$ ________；$W=$ ________；$\Delta H=$ ________；$\Delta S=$ ________。

(6) 一般物质的 $C_{p,m}>C_{V,m}$，是因为________。

(7) 1mol 单原子分子理想气体由 0℃、101.3kPa，(a) 等容升温 1℃；(b) 等温压缩至体积为原来的一半；(c) 等压升温 10℃；(d) 绝热可逆压缩至体积为原来的一半，以上四过程中，终态压力最大的是________，最小的是________；终态温度最高的是________，最低的是________。

(8) ________的放热反应是可能自发进行的。

(9) 400.2K、101.3kPa 下，某化学反应 $\Delta G=-50.21$kJ，$\Delta H=73.22$kJ，则该温度下 $(\partial\Delta G/\partial T)_p$ 为________。

(10) 一定量纯物质的 $(\partial A/\partial V)_T=$ ________；$(\partial G/\partial T)_p=$ ________；$(\partial S/\partial T)_p=$ ________；$(\partial S/\partial T)_V=$ ________。

4. 回答问题

(1) 60℃时，贮存在钢瓶内的某物质 $T_r=1.10$，问钢瓶内物质为气态？液态？还是气液共存？

(2) 理想气体向真空膨胀，当有一部分进入真空后，余下的气体继续膨胀时，功为零吗？

(3) 熵是状态函数，其增量与过程性质无关，为什么还能作为过程可逆与否的判据？

(4) 指出下列过程中 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 何者为零。

① 非理想气体卡诺循环；

② 理想气体由（p_1，V_1，T）变化至（p_2，V_2，T）；

③ 理想气体向真空膨胀；

④ 实际气体绝热向真空膨胀；

⑤ 理想气体节流膨胀；

⑥ 实际气体节流膨胀；

⑦ 水在 100℃、101.3kPa 下蒸发；

⑧ 100℃、101.3kPa 的水向真空蒸发为 100℃、101.3kPa 的水蒸气；

⑨ $H_2(g)$和 $O_2(g)$在绝热的弹式容器内反应生成$H_2O(g)$；

⑩ 反应 $CuSO_4+Zn = ZnSO_4+Cu$ 在等温等压下自发进行；

⑪ 碳在等压绝热条件下燃烧变为 CO_2；

⑫ 真实气体由（p_1，V_1，T_1）绝热可逆变化至（p_2，V_2，T_2）。

(5) 指出下列过程中 Q、W 和 ΔU 为“+”或“－”。

① 硫酸与水在开口容器中混合，放出大量热，并有部分水汽化；

② 范氏气体等温自由膨胀；

③ 在大量水中有一含 H_2、O_2 混合气的气泡，以电火花使其化合变为水，且以混合气体为系统；

④ 将一内装气体的钢瓶浸入水中，瓶中装有可控制毛细管，使钢瓶内的气体徐徐进入大气，直至钢瓶内气体压力与大气压力相等，同时以电热丝加热水，以维持水温恒定（以原瓶内气体为系统）。

5. 两个温度相同的钢瓶，一个装氧气，一个装氢气，氧气钢瓶的指针压力为 $28p^{\ominus}$，氢气钢瓶为 $150p^{\ominus}$，求钢瓶中氢与氧的密度比为多少？已知 H_2 及 O_2 的摩尔质量分别为 2.016 $g\cdot mol^{-1}$和 32.00$g\cdot mol^{-1}$。

6. 100 kPa、298K 时将干燥空气 15.00dm^3 鼓泡通入水中，经充分接触后，气泡逸出水面，气泡里的气体可认为被水饱和。全部气体通过后，经称重发现水少了 0.01985mol，试计算 298K 时水的饱和蒸气压及逸出水面的潮湿空气的体积。

7. 300 K 下，某钢瓶中装有压力为 1.80MPa 的理想气体，现从钢瓶中放出部分气体，使钢瓶中的压力变为 1.60MPa，所放出的气体在 20dm^3 的抽空容器中压力为 0.10MPa，试计算钢瓶的体积。

8. 500 K 时，在体积为 5.00dm^3 的高压釜中进行苯的加氢反应，问要使釜内苯的分压达到 $40p^{\ominus}$，需加苯的物质的量为多少？假定苯蒸气服从范德华方程，且已知苯的 $V_c=0.2564dm^3\cdot mol^{-1}$，$p_c=47.90p^{\ominus}$，$T_c=561.6K$。

9. 假定空气中 N_2 和 O_2 的体积百分数分别为 79.0% 和 21.0%，试求当相对湿度为 60.0%时，在 298.2K 和 101.325kPa 下潮湿空气的密度。已知 298.2K 时水的饱和蒸气压为 3.168kPa（空气的相对湿度即空气中水蒸气的分压与该温度下水的饱和蒸气压之比）

10. 在一封闭而能膨胀体积的绝热容器内，放置一支能通入电流的电阻丝，电阻丝的电阻为 24Ω，通过的电流为 0.5A，通电 10min 后使体积膨胀 10.0dm^3，容器内外的压力始终为 101325Pa，若过程结束后电阻丝所增加的温度忽略不计，试计算：(1) 以电阻丝为系统；(2) 以整个容器为绝热系统；(3) 以容器内空气为系统的 Q、W、ΔU、ΔH。

11. 1 mol 单原子理想气体分别：

(1) 等容升温5℃;

(2) 等压升温5℃;

(3) 绝热升温5℃。

求以上各过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

12. 1 mol 理想气体由202.65kPa、10.0dm^3 等容升温使压力升高到2026.5kPa，再等压压缩至体积为1.0dm^3，求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

13. 1 mol 理想气体由300K、101.325kPa受某恒外压等温压缩至平衡，再由该状态等容升温到370K，则压力升至1013.25kPa，求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH。已知该气体的 $C_{V,m}$ 为20.92J·K^{-1}·mol^{-1}。

14. 压缩机气缸吸入1 $p^{\ominus}$、298.2K的空气，经压缩后，压力提高到1.9$p^{\ominus}$、温度为352K。已知空气的摩尔定容热容为25.29J·K^{-1}·mol^{-1}，假设空气可视为理想气体，求每压缩1.00mol空气时的功。

15. 用针在一处于真空状态的容积为10.0dm^3 的绝热容器上刺一小孔，298.2K、101.3kPa的空气就进入容器内，直至压力达平衡。求平衡时容器内空气的温度及流入容器内的空气的物质的量。假设空气为理想气体。

16. 1.00 molAr(g)在273.15K下由0.50dm^3 膨胀到1.00dm^3，试计算分别按以下过程进行的功：

(1) Ar(g)为理想气体，进行可逆膨胀；

(2) Ar(g)的范德华常数为 $a=0.136$m^6·Pa·mol^{-2}，$b=3.219\times10^{-8}$m^3·mol^{-1}，进行可逆膨胀；

(3) Ar(g)抗外压101325Pa膨胀。

17. 2.00 mol 某理想气体由 T_1、p_1 沿 $Tp=K$（常数）的途径可逆膨胀至 p_2，请导出功的计算公式。

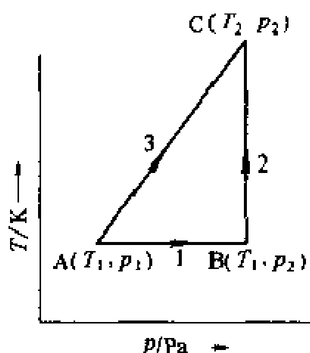


图1-3

18. 1 mol 理想气体由 T_1、p_1 可逆变化至 T_2、p_2，见图1-3，请计算系统经过程③所做的功。

19. 温度为25℃的 H_2 和Ar混合气体5.00dm^3，经绝热可逆过程膨胀至终态，体积为6.00dm^3、温度为0℃，试确定该混合气体的组成。

20. 298 K时，5.00dm^3 的理想气体绝热可逆膨胀到6.00dm^3 时，温度为278K，试求该气体的摩尔定容热容和摩尔定压热容。

21. 已知298.2 K下C（石墨）、H_2 (g)、C_6H_6 (l)的标准摩尔燃烧焓分别为−393.5 kJ·mol^{-1}、−285.8kJ·mol^{-1}和−3267.5kJ·mol^{-1}，请问同温下 CO_2 (g)、H_2O (l)及 C_6H_6 (l)的标准摩尔生成焓为多少?

22. 在量热计内分别放入温度皆为20.00℃的 H_2O (l) 50.00mol、KCl (s) 1.00mol，水盐混合后，温度降到15.11℃。假设量热计彻底绝热，计算20.00℃时KCl (s)的溶解热。已知量热计的热容量为75.30J·K^{-1}，KCl (aq)、KCl(s)及 H_2O(l)的比热容分别为3.782J·K^{-1}·g^{-1}、0.695J·K^{-1}·g^{-1}和4.184J·K^{-1}·g^{-1}，KCl和 H_2O 的摩尔质量分别为74.55g·mol^{-1}和18.02g·mol^{-1}。

23. 291 K 时用 $4.00dm^3$ 浓度为 $0.25mol\cdot dm^{-3}$ 的盐酸、氢氟酸、氢氰酸中和氢氧化钠的热效应分别为 $-57.53kJ$、$-68.07kJ$ 和 $-11.92kJ$，请问氢氟酸和氢氰酸的电离热为多少？

24. 求反应：$CO(g)+H_2O(g)═CO_2(g)+H_2(g)$ 在 700℃时的恒压热效应。已知：

	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K)/kJ\cdot mol^{-1}$	-110.52	-241.82	-393.51	0
$C_{p,m}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	30.82	36.89	37.40	29.42

25. 常压、298 K 下向 $1.00molZn$ 粉末中通入 $5.00mol$ 空气，发生反应：$Zn(s)+\frac{1}{2}O_2(g)═ZnO(s)$，求反应后系统所能达到的最高温度。已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}(ZnO,298K)=-349\ kJ\cdot mol^{-1}$，空气中氧的体积分数为 20%，$O_2(g)$ 与 $N_2(g)$ 的摩尔定压热容可按 $29J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$、$ZnO(s)$ 的摩尔定压热容按 $40J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ 计算。

26. 计算反应：$Pb(l)+H_2S(g)═PbS(s)+H_2(g)$ $\Delta_r H_m^{\ominus}(1223K)$ 的等压热效应。已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)=-74.06kJ\cdot mol^{-1}$，$Pb(s)$ 的熔点为 600.5K，熔化热为 $5.121\ kJ\cdot mol^{-1}$，各物质摩尔热容与温度的关系为：

$$C_{p,m}(H_2S,g)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=29.29+15.69\times 10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}(H_2,g)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=27.82+2.887\times 10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}(Pb,s)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=23.93+8.703\times 10^{-3}T/K$$

$$C_{p,m}(Pb,l)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=28.45$$

27. 298 K 时 $1.00molH_2(g)$ 与理论量的空气[$n(N_2):n(O_2)=4:1$]的混合物在一刚性容器中发生爆炸，求最高火焰温度及产生的最大压力。已知 $C_{p,m}(H_2O,g)=43.56J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(N_2,g)=33.39J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)=-241.88kJ$，并假定 $C_{p,m}=C_{V,m}+R$。

28. $CaCO_3(s)+CO_2(g)=CaCO_3(s)$ 的等压反应热与温度的关系为：

$$\Delta_r H_m/J\cdot mol^{-1}=-177820-2.76T/K+9.017\times 10^{-3}T^2/K^2+17.15\times 10^{-3}T^{-1}/K$$

求 $\Delta_r U_m$、ΔC_p、ΔC_V 与 T 的关系。

29. 假设一电冰箱为反卡诺热机，冰箱外温度为 25℃，内部为 0℃，问在冰箱内使 10.00kg 水由 25℃ 变成 0℃ 的冰需作多少功？已知水的凝固焓为 $-334.7J\cdot g^{-1}$，比热容为 $4.184J\cdot g^{-1}$。

30. 某地下水温度 $T_1=343K$，大气温度 $T_2=293K$，现在两者之间设置一卡诺热机，从地下水吸热 1000J，请计算：

(1) 热机效率；

(2) 热机所作功；

(3) 地下水、大气及整个孤立系统的熵变。

31. 将1.0 g，0℃ 的冰（1）加到 10.0g 沸腾的水（2）中，求最后温度及此过程的 ΔS。已知冰的熔化热是 $334.7J\cdot g^{-1}$，水的比热是 $4.184J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}$。

32. 1.00 mol 某理想气体，自一定温度、一定压力的始态，自由膨胀至体积为原体积的 2 倍，求末态与始态总微观状态数之比。已知波尔兹曼常数 $k=1.381\times 10^{-23}J\cdot K^{-1}$。

33. 298 K 的 $1.00molN_2$ (g)（1）等压膨胀至原体积的 2 倍；（2）等容压缩至原压力的 2 倍，计算两过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG。已知 $S_1=191.60J\cdot K^{-1}$。

34. 1.00 mol O_2 (g) 由 298.2K、1$p^{\ominus}$ 等温可逆压缩到 6$p^{\ominus}$，计算 Q、W、ΔU、ΔH、$\Delta S_{系}$、$\Delta S_{环}$、$\Delta S_{总}$、ΔA 及 ΔG。

35. 1.00 mol O_2 (g) 由 298.2K、1$p^{\ominus}$ 绝热可逆压缩到 6$p^{\ominus}$，计算 Q、W、ΔU、ΔH、$\Delta S_{系}$、$\Delta S_{环}$、$\Delta S_{总}$、ΔA 及 ΔG。已知 $S_m^{\ominus}$(O_2, g, 298.2K) = 205.03J·K^{-1}·mol^{-1}。

36. 20.00 dm^3、100$p^{\ominus}$、473.2K 的 N_2(g) 反抗外压 1$p^{\ominus}$ 绝热膨胀至平衡，计算 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG。已知 $C_{V,m}$(N_2, g) = 20.90J·K^{-1}·mol^{-1}，$C_{p,m}$/$C_{V,m}$ = γ = 1.40，$S_m^{\ominus}$(N_2, g, 298.2K) = 192.61J·K^{-1}·mol^{-1}，且氮气可视为理想气体。

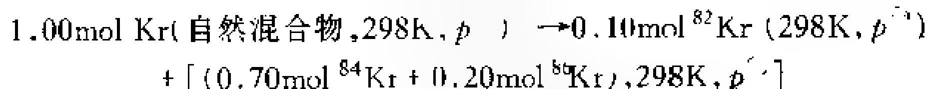
37. 1.00 mol 单原子理想气体进行不可逆绝热过程达到 273K、1$p^{\ominus}$，过程的 ΔS = 20.9J·K^{-1}·mol^{-1}，对外作功 1255J，终态时气体的摩尔熵为 188.3J·K^{-1}·mol^{-1}，求该过程的 ΔU、ΔG 及始态的 p、V、T。

38. 在300 K 及 1$p^{\ominus}$ 下，将各为 1.00mol 的 N_2、H_2、O_2 气体相混合，计算同温同压下混合过程的 ΔS。

39. 在300 K 下，将体积均为 10.0dm^3 的 3.00molN_2 与 2.00molAr 混合，使混合气体的体积仍为 10.0dm^3，求 ΔS。

40. 各1.00 mol 压力相同的两种单原子分子理想气体温度分别为 310K 和 320K，如果在保持总体积不变的条件下将它们绝热混合，求 ΔS。

41. 自然界的 Kr 是^{82}Kr、^{84}Kr 和^{86}Kr 的混合物，三者的物质的量分数分别为 0.1、0.7 和 0.2，试计算下列分离过程的 ΔS 和 ΔG。



$$1.00\text{mol Kr(自然混合物},298\text{K},p^{\ominus}) \longrightarrow 0.10\text{mol}\ ^{82}\text{Kr}\ (298\text{K},p^{\ominus}) + [(0.70\text{mol}\ ^{84}\text{Kr} + 0.20\text{mol}\ ^{86}\text{Kr}),298\text{K},p^{\ominus}]$$

42. 1.00 mol 甲苯在其正常沸点 383.15K（1）等温等压蒸发为气体；（2）向真空蒸发为同温同压的气体，计算两过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG。已知甲苯在 383.15K 的汽化热为 33.35kJ·mol^{-1}。

43. 通过计算说明25.0℃、101325Pa 下，水蒸发为水蒸气的过程是否为自发过程。已知 25.0℃时水的饱和蒸汽压为 3167.8Pa。

44. 请用两种方法判断101325 Pa、317.3℃ 铅凝固过程是否自发。已知铅在正常熔点 327.3℃时熔化热为 4812J·mol^{-1}，$C_{p,m}$(Pb,l)/J·K^{-1}·mol^{-1} = 32.43 − 3.10×10^{-3} T/K，$C_{p,m}$(Pb,s)/J·K^{-1}·mol^{-1} = 23.56 + 9.75×10^{-3} T/K。

45. 已知268 K 固体苯的蒸汽压为 2280Pa，同温的过冷液体苯凝固时熵变为 −35.48J·K^{-1}·mol^{-1}，放出的热量为 9874J·mol^{-1}，求 268K 时液体苯的饱和蒸汽压。

46. 1.00 mol、−20.0℃、101325Pa 的过冷水在绝热容器里部分凝结，计算该过程的 ΔU、ΔH、ΔA 和 ΔG，并说明可否用 ΔA 或 ΔG 判断过程自发性。已知正常凝固点下水的凝固焓为 −5858J·mol^{-1}及 101325Pa 下列数据：

	$C_{p,m}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	S_m(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}
H_2O(s)	37.70	44.81
H_2O(l)	75.29	69.94

47. 1$p^{\ominus}$、298.2K 下，Zn 与 $CuSO_4$ 溶液的置换反应在可逆电池中进行，做电功 200kJ，放热 6kJ。如设反应前后系统体积不变，求 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG。

48. 25℃、1$p^{\ominus}$下金刚石和石墨的摩尔熵分别为 2.38J·K^{-1}·mol^{-1}和 5.74J·K^{-1}·mol^{-1}，

燃烧热分别为 $-395.3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 $-393.4\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，密度分别为 $3.513\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ 和 $2.260\times10^{3}\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，等压摩尔热容分别为 6.116 和 $8.527\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

(1) 通过计算说明 10℃ 下哪种晶体稳定；

(2) 在 10℃ 下能否使不稳定晶体变成稳定晶体？如能请确定其压力。

49. 计算25.0℃ 下将 1.00mol Hg (l) 由 $1p^\ominus$ 加压到 $100p^\ominus$ 的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔG。已知 $V_m(\mathrm{Hg,l})=14.823\times10^{-3}\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$，Hg(l)的膨胀系数为 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=1.82\times10^{-4}$ $\mathrm{K^{-1}}$

50. 请证明下列关系式：

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$；

(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。

并证明理想气体 U 只是温度的函数

51. 证明 $T\mathrm{d}S=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$

52. 证明 $C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

53. 证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$，并对理想气体证明 C_V 与 V 无关。

1.5 参考答案

1. (1) D (2) B (3) D (4) C (5) D (6) A D (7) D (8) A B、D (9) C (10) A (11) B (12) B

2. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10)

3. (1) A (g) 比 B (g)；B (g) (2) 等于、小于 (3) 等温，等压， $p\Delta V\approx RT\Delta n(\mathrm{g})$； Q_p(气化) (4) <，<，<， (5) 0；7.324kJ，10.217kJ；$52.56\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ (6) 在等容过程中，系统不做体积功，当温度升高时，从环境所吸收的热全部用以使系统的热力学能增加；而在等压过程中升温时，系统除增加热力学能外，还要多吸收一部分热量用以对外做膨胀功 (7) d；c；d；b (8) 熵增加的 (9) $57.49\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ (10) p，V，C_p/T；C_V/T

4. (1) 由 T/T_c … 1.10 知 $T>T_c$，所以气体不能液化，钢瓶内的物质为气态

(2) 首先要明确系统，若把气体作为系统，$W=0$；若把余地下的气体作为系统 $W\neq0$。

(3) 熵是状态函数，其增量与过程性质无关，在确定的始终态间，无论变化途径如何，熵变值都相同但热是途径函数，因此变化途径不同，过程的热温熵 $\int_1^2(\delta Q/T)\mathrm{d}T$ 不同。热力学第二定律表明，可逆过程 $\Delta S=\int(\delta Q/T)\mathrm{d}T$，不可逆过程 $\Delta S>\int_1^2(\delta Q/T)\mathrm{d}T$，因此计算出 ΔS，将其与热温熵比较，就可判断过程的性质— 可逆与不可逆。对孤立系统热，热温熵为零，且孤立系统的不可逆过程为自发过程。因此，对孤立系统可用 $\Delta S>0$ 作为自发方向的判据

(4) ①都为零 ②ΔU ΔH ③ΔH ΔU ④ΔU ⑤ΔU、ΔH ⑥ΔH ⑦ΔG ⑧ΔG ⑨ΔU ⑩都不为零 ⑪ΔH ⑫ΔS

(5) ① $Q<0$，$W<0$，$\Delta U<0$ ② $Q>0$，$W=0$，$\Delta U>0$ ③ $Q<0$，$W>0$，$\Delta U<0$ ④ $W<0$，$Q>0$，$\Delta U=0$

5. 设氢与氧具有理想气体行为，则 $\rho=pM/RT$，$\rho(\mathrm{H_2})/\rho(\mathrm{O_2})=p(\mathrm{H_2})M(\mathrm{H_2})/[p(\mathrm{O_2})M(\mathrm{O_2})]=100\times2.01/(28\times32.00)=1/3$

6. $n(空)=pV/RT=0.6054\text{mol}$，逸出的气泡中 $x(H_2O)=n(H_2O)/[n(空)+n(H_2O)]=0.03175$；$p^*(H_2O)=x(H_2O)p=3.17\text{kPa}$，逸出的空气 $V=nRT/p=[n(空)+n(H_2O)]RT/p=1.55\times10^{-2}\text{m}^3$。

7. V_1、V_2 分别表示钢瓶和容器体积，p_1、p_2 分别表示放出的气体在原钢瓶及容器内的压力，则 $p_1V_1=p_2V_2$，$V_2=p_1V_1/p_2=(0.10\times20/0.20)\text{dm}^3=10\text{dm}^3$。

8. $b=RT_c/8p_c=0.1203\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$a=(27R^2T_c^2)/(64p_c)=27p_cb^2=18.72p^{\ominus}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$，将已知数据代入范德华方程 $(p+an^2/V^2)(V-nb)=nRT$，解得 $n=24.48\text{mol}$

9. 湿空气中 $p(H_2O)=0.600\times3.168\text{kPa}=1.90\text{kPa}$，$p(空)=p-p(H_2O)=99.43\text{kPa}$，干空气 $M(空)=y(O_2)M(O_2)+y(N_2)M(N_2)=28.84\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$；湿空气中 $y(空)=p(空)/p=0.9813$，$y(H_2O)=0.0187$，故湿空气 $M=y(空)M(空)+y(H_2O)M(H_2O)=28.60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$；$\rho(湿空)=pM/RT=1.17\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

10. (1) $W=IVt=I\cdot IR\cdot t=3600\text{J}$，电阻丝复原 $\Delta U=\Delta H=0$，$Q=-W=-3600\text{J}$ (2) $Q=0$，$W=-p\Delta V=-1013\text{J}$，$\Delta U=Q+W=2587\text{J}$，$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=3600\text{J}$ (3) $Q=3600\text{J}$，$W=-1013\text{J}$，$\Delta U=Q+W=2587\text{J}$，$\Delta H=Q=3600\text{J}$

11. (1) $W=0$，$\Delta U_1=Q=nC_{V,m}(T_2-T_1)=62.36\text{J}$，$\Delta H_1=nC_{p,m}(T_2-T_1)=103.93\text{J}$；(2) $\Delta U_2=\Delta U_1=62.36\text{J}$，$\Delta H_2=\Delta H_1=103.93\text{J}$，$Q_2=\Delta H_2$；$W=-p(V_2-V_1)=-nR(T_2-T_1)=-41.57\text{J}$；(3) $\Delta H_3=\Delta H_1$，$\Delta U_3=\Delta U_1$，$Q_3=0$，$W_3=\Delta U_3$。

12. 因 $p_1V_1=p_2V_2$，所以 $T_2=T_1$，$\Delta U=0$，$\Delta H=0$，$Q=-W=-(W_1+W_2)=18.3\text{kJ}$。

13. 过程为 $(T_1,p_1,V_1)\xrightarrow{等温等外压}(T_1,p_2,V_2)\xrightarrow{等容}(T_2,p_3,V_2)$，$W=-17.74\text{kJ}$ ($p_环=p_2=p_3T_1/T_3$)；$\Delta H=nC_{p,m}(T_3-T_1)=-2.06\text{kJ}$；$\Delta U=nC_{V,m}(T_3-T_1)=-1.46\text{kJ}$，$Q=\Delta U-W=16.28\text{kJ}$

14. 压缩过程快，可视为绝热过程，$W=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=1366\text{J}$。

15. 设进入容器内的空气的物质的量为 n，并以此为体系，因过程绝热 $Q=0$，故 $\Delta U=W$，而 $\Delta U=nC_{V,m}(T-T_1)$，$W=pV_1=nRT_1$，双原子分子理想气体 $\gamma=7/5$，于是 $T=\gamma T_1=417.5\text{K}$，$n=pV_容/RT=0.292\text{mol}$。

16. (1) $W=-nRT\ln(V_2/V_1)=-1574\text{J}$ (2) $W=-\int_{V_1}^{V_2}p\text{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}[RT/(V_m-b)-a/V_m^2]\text{d}V=-1438\text{J}$ (3) $W=-p(V_2-V_1)=-50.7\text{J}$。

17. $pV=nRT$ 微分得 $p\text{d}V+V\text{d}p=nR\text{d}T$ ① $Tp=K$ 微分得 $T\text{d}p=-p\text{d}T$，两边同乘 V/T 得 $V\text{d}p=-nR\text{d}T$，代入①式得 $p\text{d}V=2nR\text{d}T$，所以 $W=-\int_{V_1}^{V_2}p\text{d}V=-\int_{T_1}^{T_2}2nR\text{d}T=-2nR(T_2-T_1)$。

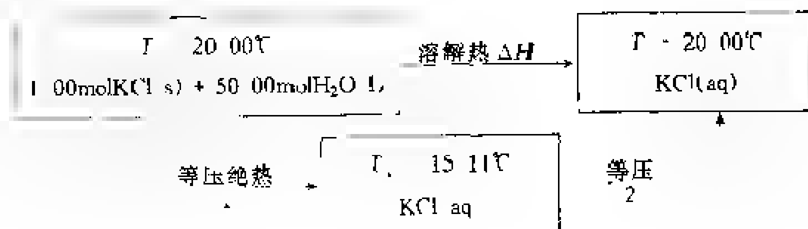
18. 由 AC 线斜率 $K=(T-T_1)/(p-p_1)$，得 $T=K(p-p_1)+T_1$，$V=RT/p=R[K(p-p_1)+T_1]/p$，$\text{d}V=[R(Kp_1-T_1)/p^2]\text{d}p$，$W=-\int_{V_A}^{V_C}p\text{d}V=-R\cdot(Kp_1-T_1)\ln(p_2/p_1)$。

19. 由 $T_2/T_1=(V_2/V_1)^{1-\gamma}$ 解得 $\gamma=1.48$，而 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}=[y(Ar)C_{p,m}(Ar)+[1-y(Ar)]C_{p,m}(H_2)]/[y(Ar)C_{V,m}(Ar)+[1-y(Ar)]C_{V,m}(H_2)]$，所以 $y(Ar)=0.42$。

20. $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$，$\gamma=1.38$，因 $C_{p,m}=\gamma C_{V,m}=\gamma(C_{p,m}-R)$ 所以 $C_{p,m}=\gamma R/(\gamma-1)=30.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_{V,m}=C_{p,m}-R=21.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

21. $\Delta_fH_m^{\ominus}(CO_2,g)=-393.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_fH_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$6C(石墨)+3H_2(g)\rightarrow C_6H_6(l)$，$\Delta_rH_m^{\ominus}=\Delta_fH_m^{\ominus}(C_6H_6,l)=-\sum_B\nu_B\Delta_cH_m^{\ominus}(B)=49.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

22. 设计过程：

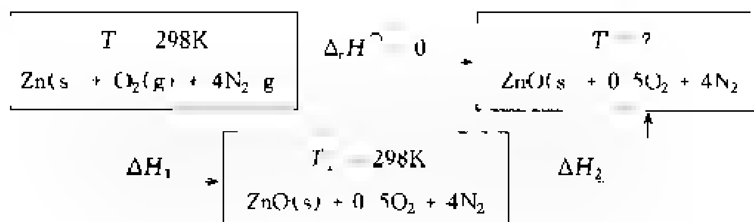


以 C_1 表示量热计热容，C_2 表示溶液热容，$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta H_1+[C_1+C_2\,m(H_2O)+m(KCl)](T-T_1)=18.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23. 据题意① $H^+ + OH^- = H_2O$，$\Delta H_1=-57.53\text{kJ}$；② $HF + OH^- = H_2O + F^-$，$\Delta H_2=-68.07\text{kJ}$；③ $HCN + OH^- = H_2O + CN^-$，$\Delta H_3=-11.92\text{kJ}$；式②－式①得 $HF = H^+ + F^-$，$\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1=-10.54\text{kJ}$；式③－式①得 $HCN = H^+ + CN^-$，$\Delta H=\Delta H_3-\Delta H_1=45.61\text{kJ}$。

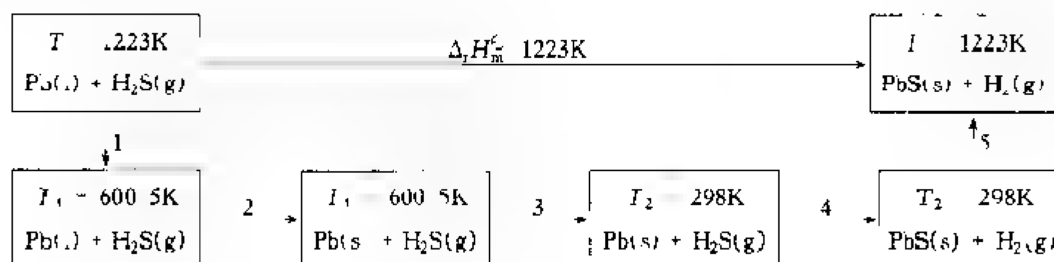
24. $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})=\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)=-41.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r H_m(973\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+\int_{298\text{K}}^{973\text{K}}\Delta C_p\,dT=-35.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

25. 设计过程：



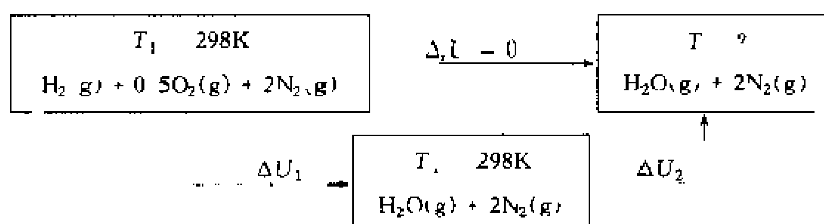
$\Delta_r H=\Delta H_1+\Delta H_2=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+[0.5\text{mol}\times C_{p,m}(O_2)+4\text{mol}\times C_{p,m}(N_2)+1\text{mol}\times C_{p,m}(ZnO)](T-T_1)=0$，解得 $T=2345\text{K}$

26. 设计过程



$\Delta_r H_m^\ominus(1223\text{K})=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5=\int_T^{T_1}[C_{p,m}(Pb,l)+C_{p,m}(H_2S,g)]dT+\Delta_{sl}H_m^\ominus(Pb)+\int_{T_1}^{T_2}[C_{p,m}(Pb,s)+C_{p,m}(H_2S,g)]dT+\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+\int_{T_2}^{T}[C_{p,m}(PbS,s)+C_{p,m}(H_2,g)]dT=-60.96\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

27. 设计过程



$\Delta_r U=\Delta U_1+\Delta U_2=[\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)-\sum_B \nu_B RT_1]\cdot\text{mol}+\int_{T_1}^{T}[1.00\text{mol}\times C_{V,m}(H_2O,g)+2.00\text{mol}\times C_{V,m}(N_2,g)]dT=0$，解得 $T=3116\text{K}$；$n_1=3.50\text{mol}$，$V=V_1=n_1RT_1/p_1=85.6\text{dm}^3$，$n_2=3.00\text{mol}$，$p=n_2RT/V=908\text{kPa}$。

28. $\Delta_r U_m/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=[\Delta_r H_m-\sum_B \nu_{B,g}RT]/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=177820+5.56T/\text{K}+9.017\times10^{-3}T^2/\text{K}^2+17.15\times10^5T^{-1}/\text{K}^{-1}$，$\Delta C_p/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=[\partial(\Delta_r H_m)/\partial T]_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=2.76+18.033\times10^{-3}T/\text{K}-17.15\times10^5T^{-2}/\text{K}^{-2}$，$\Delta C_V/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=[\partial(\Delta_r U_m)/\partial T]_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=5.56+18.033\times10^{-3}T/\text{K}-17.15\times10^5T^{-2}/\text{K}^{-2}$。

29. 冰箱作制冷机 $\beta=Q_1/W=T_1/(T_2-T_1)$，代入数据，解得 $W=4.023\times10^5\text{J}$

30. (1) $\eta=(T_1-T_2)/T_1=0.146$ (2) $W=\eta Q_1=146\text{J}$ (3) 以热机为系统，$\Delta S_{热机}=0$，$\Delta S_{高}=-Q_1$

T_2　2.92J·K^{-1}，$\Delta S_{大气}$　Q_2/T　Q_2　W/T_2　2.92J·K　，$\Delta S_{总}$　$\Delta S_{热机}+\Delta S_{水}$　$\Delta S_{大气}$　0

31. $m_1\Delta_{s}H$　$m_1c_p(T$　$T_1)$　$n_2C_p(T$　$T_2)$　0，T　356.5K，ΔS　$\Delta S_1+\Delta S_2$　$(m_1\Delta_s H/T)+m_1C_p\ln(T/T_1)+n_2C_p\ln(T/T_2)$　1.47J·K

32. 等温过程 ΔS　$nR\ln(V_2/V_1)$　$k\ln(\omega_2/\omega_1)$，所以 ω_2/ω　$10^{...812...}$

33. (1) 因 T_2　T_1　V_2　V_1，所以 T_2　$2T_1$，W　$p(V_2$　V　nRT_1　2.47kJ；Q　ΔH　$nC_p(T_2$　$T_1)$　8.67kJ；ΔU　$nC_{V,m}(T_2$　T　6.19kJ，ΔS　$nC_{p,m}\ln(T_2/T_1)$　20.2J·K^{-1}，S_2　$S_1+\Delta S$　211.8J·K^{-1}，ΔA　ΔU　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　62.9kJ，ΔG　ΔH　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　60.5kJ

(2) 因 T_2　T_1　p_2　p_1，所以 T_2　$2T_1$，故 ΔU　6.19kJ，ΔH　8.67kJ，W　0，Q　ΔU　6.19kJ；ΔS　$nC_{V,m}\ln(T_2/T_1)$　14.4J·K　，S_2　$S_1+\Delta S$　206.0J·K　，ΔA　ΔU　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　59.5kJ，ΔG　ΔH　T_2S_2　T_1S_1　50.7kJ。

34. ΔU　0，ΔH　0，Q　W　$nRT\ln(p_1/p_2)$　4442J，$\Delta S=Q_R/T=$　14.90J·K^{-1}，$\Delta S_{环}$　$Q_{环}/T$　14.90J·K　，$\Delta S_{总}$　$\Delta S_{系}+\Delta S_{环}$　0，ΔG　ΔA　$nRT\ln(p_2/p_1)$　4442J。

35. Q　0，$\Delta S_{系}$　0，$\Delta S_{环}$　0，$\Delta S_{总}$　0，由 $(p_1/p_2)^{...}$　$(T_2/T_1)^{...}$ 解得 T_2　497.2K，ΔU　$nC_{V,m}(T$　$T_1)$　4.14kJ；ΔH　$nC_{p,m}(T_2$　$T_1)$　5.79kJ，ΔA　ΔU　$S(T_2$　$T_1)$　36.66kJ；ΔG　ΔH　$S(T_2$　$T_1)$　35.01kJ

36. n　pV/RT　50.84mol，由 Q　0 得 ΔU　W，即 $nC_{V,m}(T_2$　$T_1)$　$p_2(V_2$　$V_1)$　nRT_2　nRT_1p_2/p_1，解得 T_2　305.6K，ΔU　W　$nC_{V,m}(T_2$　$T_1)$　127.2kJ，ΔH　$nC_{p,m}(T_2$　$T_1)$　178.1kJ，ΔS　$nR\ln(p_1/p_2)+nC_{p,m}\ln(T_2/T_1)$　1482J·K^{-1}，S_2　$nS_m^{\ominus}(298.2\text{K})+\int_{298.2\text{K}}^{305.6\text{K}}nC_{p,m}\text{d}T$　17655J·K　，S_1　S_2　ΔS　16173J·K　，ΔA　ΔU　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　-2.130×10^6J；$\Delta G=\Delta H$　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　2.080×10^6J

37. ΔU　$Q+W$　1255J；由 ΔU　$nC_{V,m}(T_2$　$T_1)$，解得 T_2　373.6K，将已知数据代入 ΔS　$nC_{V,m}\ln(T_2/T_1)+nR\ln(V_2/V_1)$，解得 V　1.12dm^3；p　nRT　V_1　2.77×10^6Pa，S_1　S_2　ΔS，ΔG　ΔH　$(T_2S_2$　$T_1S_1)$　9043.7J

38. ΔS　$\Delta S(N_2)+\Delta S(H_2)$　$\Delta S(O_2)$　$n(N_2)RT\ln[p(N_2)/p]+n(H_2)RT\ln[p(H_2)/p]+n(O_2)RT\ln[p(O_2)/p]$　9.134J·K^{-1}。

39. ΔS　0

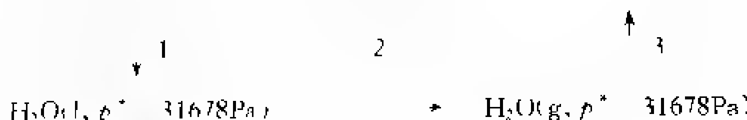
40. 因 Q　0，W　0，所以 ΔU　$C_V(T$　$T_1)+C_V(T$　$T_2)$　0，$T=(T_1+T_2)/2$　315K，分别以 p 及 p_i 表示混合后气体的总压及分压，因为 pV　$(n_1+n_2)RT=(n_1+n_2)R(T_1+T_2)/2$　$p_1(V_1+V_2)$　而 V_1　V_2　V，所以 p　p_1，p_i　$p_1/2$。ΔS　ΔS_1　ΔS_2　$[n_1R\ln(p_1/p_i)+n_1C_{p,m}\ln(T/T_1)]$　$[n_2R\ln(p/p_i)+n_2C_{p,m}\ln(T/T_2)]$　$2R\ln2+nC_{p,m}\ln[T^2/(T_1T_2)]$　-11.5J·K^{-1}。

41. 分离过程为等温等压混合的逆过程，故 ΔS　$R\sum_B n_B\ln x_B$　2.70J·K　；ΔG　ΔH　$T\Delta S$　805J

42. Q_1　ΔH_1　33.35kJ；W_1　$p(V_g$　$V_l)$　nRT　3.19kJ，$\Delta U_1=Q+W$　30.16kJ；ΔS_1　Q/T　87.03J·K^{-1}；ΔG_1　0；ΔA_1　ΔU　$T\Delta S=3.19$kJ；(2) $\Delta U_2=\Delta U_1$；ΔH_2　ΔH_1；ΔS_2　ΔS_1；ΔG_2　ΔG_1；ΔA_2　ΔA_1，W_2　0；Q_2　ΔU_2

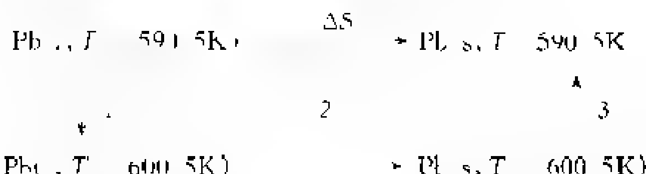
43. 以1.00mol物质为基准，在298.2K下设计如下过程：





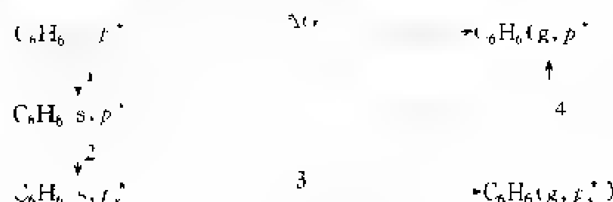
ΔG　$\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3\approx0+0+\int_{p^*}^{p}V\text{d}p$　$nRT\ln(p/p^*)$　8.59kJ >0，故该过程非自发

44. 以1.00 mol物质为基准，在101325Pa下设计以下过程：



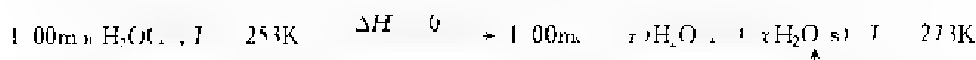
$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{T_1}^{T} nC_{p,m}(l)\frac{dT}{T} - \frac{n\Delta_{fus}H_m}{T} + \int_{T}^{T_1} nC_{p,m}(s)\frac{dT}{T} = -7.99\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$；$\Delta H = -n\Delta_{fus}H_m(T) + \int_{T}^{T_1} n[C_{p,m}(s) - C_{p,m}(l)]dT = -4800\text{J}$，$\Delta S_{环} = -\Delta H/T = 8.13\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta S_{总} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 0.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$，过程自发；或$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -81.71\text{J} < 0$，过程自发。

45. 以1.00 mol苯为基准，在268K下设计如下过程：



$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = 365.4\text{J}$，$\Delta G_2 \approx 0$，$\Delta G_3 = 0$，$\Delta G_4 = nRT\ln(p^*/p_s^*)$，由$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = 0$，解得$p^* = 2686\text{Pa}$

46. 设发生相变的物质的量为x，并在101325Pa下设计如下过程：





$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = C_{p,m}(l)(T_2 - T_1) - x\cdot\Delta_{fus}H_m = 0$，$x = 0.257\text{mol}$，$\Delta U = \Delta H + \Delta(pV) \approx \Delta H = 0$；$S_{始} = S(l, 298\text{K}) + nC_{p,m}(l)\ln(253\text{K}/298\text{K}) = 57.61\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$S_{终} = \{x[S_m(s, 298\text{K}) + C_{p,m}(s)\ln(273\text{K}/298\text{K})] + (1.00\text{mol} - x)[S_m(l, 298\text{K}) + C_{p,m}(l)\ln(273\text{K}/298\text{K})]\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 57.72\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta A = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1) = -1182\text{J}$，$\Delta G = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = -1182\text{J}$，过程既非等温等容，也非等温等压，所以不能用$\Delta A$或$\Delta G$判断过程自发性

47. $\Delta U = Q + W = 206\text{kJ}$；$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 206\text{kJ}$；$\Delta S = Q/T = 20.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 200\text{kJ}$，$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 200\text{kJ}$

48. (1) C(石墨)→C(金刚石)，$\Delta_r H_m^\ominus(283\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{283\text{K}}\Delta C_p dT = 1936\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus(283\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{283\text{K}}\frac{\Delta C_p}{T}dT = -3.24\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus(283\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(283\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(283\text{K}) = 2852\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$，所以10℃，$1p^\ominus$下石墨较金刚石稳定。(2)要改变压力使金刚石稳定，必须$\Delta_r G_m(p) = \Delta_r G_m^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p}\Delta V_m dp < 0$，解得$p > 1.45\times10^9\text{Pa}$。

49. $\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = 148.78\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta S_m = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = -\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -\int_{p_1}^{p_2}\alpha V dp = -0.0270\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = 140.58\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta U_m = \Delta H_m - \Delta(pV_m) = \Delta H_m - V_m\Delta p = -8.11\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

50. (1) 因$dU = TdS - pdV = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]dV$，所以$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$，对理想气体$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$，代入上式得$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$；(2) $dU = TdS - pdV$，$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$，对理想气体

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{nR}{p}$，$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\frac{nRT}{p^2}$，代入上式得$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0$。(1)和(2)的结果表明，理想气体的热力学能只是温度的函数。

51. 设 $S=S(p,V)$，则 $\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V=\frac{1}{T}C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\frac{1}{T}C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$，所以 $T\mathrm{d}S=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\mathrm{d}V$。

52. 设 $S=S(T,V)$，则 $\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$，以$(\mathrm{d}T)_p$除上式可得：$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。因 $C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$，$C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$，$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，所以上式即为 $C_p/T=C_V/T+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，即 $C_p-C_V=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$。

53. (1) $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$，$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$，将$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$代入，得$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$，对理想气体 $p=\frac{nRT}{V}$，$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V}$，则$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nR}{V}\right)\right]_V=0$，即$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$，表明理想气体 C_V 与 V 无关，只是温度的函数。

第2章 化学平衡

2.1 主要内容辨析

2.1.1 偏摩尔量

任何一种处于相同条件下的纯物质，其容量性质都具有加和性。理想混合物的质量、热力学能、焓等也等于组成混合物的各纯组分的相应容量性质之和，但对于非理想均匀混合物，除质量外，其他的容量性质并不等于各纯组分该性质的加和。例如，298K、101325Pa下，$18.1cm^3$ 乙醇与 $58.4cm^3$ 水混合，体积为 $74.4cm^3$，并不等于 $76.5cm^3$；$18.1cm^3$ 水与 $58.4cm^3$ 乙醇混合，体积也不为 $76.5cm^3$，且也不等于 $74.4cm^3$。这说明非理想的均匀多组分系统其体积不仅与各组分的性质有关，而且随组成而变，其他容量性质也是如此。

设由 k 种物质组成的均匀混合系统的容量性质为 X，则

$$X = X(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

在等温、等压条件下

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,\cdots,n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3,\cdots,n_k} dn_2 + \cdots + \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,\cdots,n_{k-1}} dn_k$$

$$= \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}} dn_B$$

定义

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}}$$

则

$$dX = \sum_B X_B dn_B$$

称 X_B 为组分B的容量性质 X 的偏摩尔量。其物理意义可理解为等温等压条件下，于有限量系统中加入 dn_B 的B物质所引起系统容量性质改变 dX 与 dn_B 之比，或等温等压下，于无限大系统中加入1mol B物质所引起系统容量性质 X 的变化。

偏摩尔量具有如下基本性质。

(1) 偏摩尔量是对1mol物质定义的，因此与系统内物质的总量无关，是系统的强度性质、状态函数。定温定压下，浓度一定的系统各组分偏摩尔量为一定值。

(2) 系统内各组分的同一偏摩尔量不是完全独立的，它们之间的联系服从吉布斯-杜亥姆（Gibbs-Duhem）公式：

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \text{ 或 } \sum_B x_B dX_B = 0$$

(3) 偏摩尔量也满足一般热力学函数关系式，如

$$G_B = H_B - TS_B \qquad U_B = H_B - pV_B$$

$$S_B = -\left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\cdots,n_k} \qquad C_{p,B} = \left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\cdots,n_k}$$

(4) 定温定压下，非理想均匀多组分系统的某个容量性质等于系统内各组分该性质的偏摩尔量与其物质的量之积的代数和，即 $X = \sum_B n_B X_B$。该式被称为偏摩尔量集合公式，它是

由 $\int_{0}^{X}\mathrm{d}X=\int_{0}^{n_B}\sum_B X_B\mathrm{d}n_B$ 得到的。非偏摩尔量，如 $(\partial A/\partial n_B)_{T,V,n_{A,A\neq B}}$，则不服从偏摩尔量集合公式。

需要注意以下几点

(1) 只有容量性质才有偏摩尔量

(2) 偏摩尔量定义的下标只能是 T、p，如 $(\partial G/\partial n_B)_{T,V,n_{A,A\neq B}}$ 就不是偏摩尔量

(3) 确定的多组分均匀系统，在定温定压下，其中任意组分的偏摩尔量为一定值，其值可为正数，也可为负数。温度、压力或浓度三者中任意一个条件发生改变，都会导致偏摩尔量改变，如果不是均匀系统，便无偏摩尔量可言。

(4) 除 V_B、S_B、$C_{p,B}$ 外，其他的偏摩尔量，如 U_B、H_B、F_B、G_B 等的绝对值都无法求得，只能确定其相对值

(5) 对纯物质，偏摩尔量就是其摩尔量，即 $X_B=X_m$。

2.1.2　化学势

化学势以 μ_B 表示，其广义定义为：

$$\mu_B=\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_{A,A\neq B}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_{A,A\neq B}}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{A,A\neq B}}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}}$$

由于实际过程多数是在等温等压下进行的，所以如不特别说明，一般所说的化学势均指偏摩尔吉布斯函数，即

$$\mu_B=\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}}$$

化学势的物理意义可理解为定温、定压及定浓度下，系统的吉布斯函数对 B 物质的物质的量的变化率，也是等温等压下封闭系统因组成改变而做的功。

需指出如下几点

(1) 化学势为系统的两个容量性之比，因此是系统的强度性质、状态函数，其值取决于系统的本质、温度、压力及组成。它与温度的关系为：

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_A,n_B}=-S_B\text{或}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_B}{T}\right)\right]_{p,n_A,n_B}=-\frac{H_B}{T^2}$$

它与压力的关系为：

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_{T,n_A,n_B}=V_B$$

(2) 吉布斯函数的绝对值不可求，所以化学势的绝对值也不能确定

(3) 纯物质的化学势就是其摩尔吉布斯函数，即 $\mu_B^*=G_m(B)$。式中上标“*”表示纯物质。

(4) 当化学势以偏摩尔吉布斯函数表示时，也服从偏摩尔量集合公式及吉布斯-杜亥姆公式。

对均相多组分系统，在无其他外力场影响时，系统的性质由任意两个变量及各组分的物质的量决定，设

$$U=U(S,V,n_1,n_2,\cdots,n_k)$$
$$H=H(S,p,n_1,n_2,\cdots,n_k)$$
$$A=A(T,V,n_1,n_2,\cdots,n_k)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_k)$$

则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_A, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_A, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{A, A \neq B}} dn_B$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_A, n_B} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_A, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_{A, A \neq B}} dn_B$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T, n_A, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_{A, A \neq B}} dn_B$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_A, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_{A, A \neq B}} dn_B$$

参照对应系数关系式及化学势定义式可得：

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

这4个关系式也被称为热力学基本方程式。由于式中各量为系统的状态函数，因此使用时对过程可逆与否没有限制，式中还考虑了物质量的改变，因此对敞开系统也可使用，即以上各式适用于均相系统无非体积功的任何过程。

作为组成可变系统热力学过程，尤其是相变化和化学变化过程的方向与限度的判据是化学势最重要的应用。

若热力学系统的相数为 p，等温等压无非体积功条件下，系统由始态变化至终态时：

$$dG = \sum_p dG^p$$

而

$$dG^p = \sum_B \mu_B^p dn_B^p$$

结合吉布斯函数判据式，便可得等温等压无非体积功条件下热力学系统变化方向与限度的化学势判据式：

$$dG = \sum_p \left(\sum_B \mu_B^p dn_B^p\right) \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix}$$

对化学反应系统，每种组分以一定相态存在，且 $dn_B = \nu_B d\xi$，$d\xi > 0$，于是判据式演变为：

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \begin{pmatrix} < \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix}$$

式中 ν_B 为计量方程中B组分的计量系数。该式表明，等温等压无非体积功条件下，化学反应自动由化学势高的一方向化学势低的一方进行，直到反应物的化学势之和与产物的化学势之和相等，达到化学平衡。

对相变过程，若要判断系统中任一组分B能否由 α 相自动转位至 β 相，化学势判据式就演变为：

$$\mu_B^\beta \leq \mu_B^\alpha \begin{pmatrix} < \text{B由}\ \alpha\ \text{相自动转移至}\ \beta\ \text{相} \\ = \text{可逆相变} \end{pmatrix}$$

即等温等压无非体积功条件下，物质总是由化学势高的一相向化学势低的一相转移，直到该物质在两相中的化学势相等为止。相平衡时，任意组分在各相的化学势相等。

2.1.3 化学反应等温方程式

设等温等压无非体积功条件下，一无限大理想气体反应系统按计量方程完成 1mol 反应，则

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$$

而

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

于是

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus} + RT\ln[\prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}]$$

化学反应达到平衡时，$\Delta_r G_m = 0$，则

$$\prod_B \left(\frac{p_{B,e}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_B} = \exp\left(-\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}}{RT}\right)$$

下标 e 代表平衡态。$\mu_B^{\ominus}$ 在一定温度下为定值，因此上式中左边一相在一定温度下也为定值，令

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}$$

$$K_p^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}}{RT}\right) = \prod_B (p_{B,e}/p^{\ominus})^{\nu_B}$$

$$J_p^{\ominus} = \prod_B (p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$$

则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p^{\ominus}$$

或

$$\Delta_r G_m = RT\ln(J_p^{\ominus}/K_p^{\ominus})$$

以上两式从本质上反映了平衡态与非平衡态间物质量的关系，被称为化学反应等温方程。它最重要的应用是判断等温等压条件下化学反应的方向和限度。

若 $J_p^{\ominus} > K_p^{\ominus}$，$\Delta_r G_m > 0$，反应逆向自发进行；

若 $J_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}$，$\Delta_r G_m = 0$，反应达平衡；

若 $J_p^{\ominus} < K_p^{\ominus}$，$\Delta_r G_m < 0$，反应正向自发进行。

需指出以下几点。

(1) 虽然 $K_p^{\ominus}$ 与 $J_p^{\ominus}$ 都是化学反应的压力积，但它们是完全不同的量。$K_p^{\ominus}$ 为平衡压力积，被称为标准平衡常数，是一定温度下化学反应达到平衡时的特征常数值；而 $J_p^{\ominus}$ 为任意状态下的压力积，其值可随意变动。

(2) 等温方程式对非理想气体反应系统也适用。但由于系统中各组分的化学势表达式与理想气体反应系统中各组分的化学势表达式不同，按上述方法进行推导时所得到的标准平衡常数的表达式也不同，相应的 $J^{\ominus}$ 也不同。其等温方程式表示为 $\Delta_r G_m = RT\ln(J_a^{\ominus}/K_a^{\ominus})$。

(3) 随着反应进行，系统的组成不断改变，系统内各组分的活度及化学势也必然随之变化，只有当无限大系统中完成了 1mol 反应时，才可以认为各组分的活度及化学势不变，才可用 $\Delta_r G_m = RT\ln(J_p^{\ominus}/K_p^{\ominus})$ 计算其摩尔吉布斯函数变，对有限量系统，不能用等温方程式来计算反应的摩尔吉布斯函数变，只能用它来判断化学反应方向。

(4) 如果化学反应在等温等容条件下进行，经推导可得到：

$$\Delta_r A_m = RT\ln(J_a^{\ominus}/K_a^{\ominus})$$

该式也称为化学反应等温方程式，但对于同一反应，该式中的 $J_a^{\ominus}$ 及 $K_a^{\ominus}$ 值与 $\Delta_r G_m = RT\ln(J_a^{\ominus}/K_a^{\ominus})$ 中之值不同。

2.1.4 化学反应等压方程式

将化学反应等温方程应用于化学反应平衡系统可得：

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}$$

等压下将上式对 T 求偏导，则得：

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

因为理想气体反应的 $K_p^{\ominus}$ 只是温度的函数，故可将上式改写为全微分，即：

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

称上式为范特霍夫（Vant'Haff）等压方程式，它定量表明了温度对标准平衡常数的影响。因理想气体的焓与压力无关，也与它是否单独存在无关，故式中 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 可用 $\Delta_r H_m$ 代替。

对吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}>0$，$K_p^{\ominus}$ 随温度升高而增大；

对放热反应，$\Delta_r H_m<0$，$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}<0$，$K_p^{\ominus}$ 随温度降低而增大。

因此，升温会使化学平衡向吸热方向移动；降温会使化学平衡向放热方向移动。

应用等压方程时，通常有两种处理方法。

(1) 若温度变化范围不大，或反应的 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)\approx 0$，可将 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 视为与温度无关的常数。

将 $\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$ 不定积分，得

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT}+c$$

式中 c 为积分常数，若已知某一温度时反应的 $K_p^{\ominus}$ 及 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，便可由上式求得 c，进而得到 $\ln K_p^{\ominus}-T$ 函数关系式。

将 $\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$ 在 $T_1\sim T_2$ 间作定积分，得：

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

可见，在 $K_p^{\ominus}(T_1)$、$K_p^{\ominus}(T_2)$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$、T_1 和 T_2 中，只要知道 4 个量，便可求出第 5 个量。

(2) 若温度变化范围较大，且 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)\neq 0$，反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不能视为常数，需将 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与 T 的函数关系式代入等压方程，再进行积分。

若 $C_{p,m}(B)=a+bT+cT^2$，则由基尔霍夫定律得：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_0+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3$$

$\Delta_r H_0$ 为积分常数，将某一温度下 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 值代入上式即可求得 $\Delta_r H_0$，从而得到 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 与 T 的函数关系式，将此关系式代入等压方程，积分得：

$$\ln K_p^{\ominus}(T)=-\frac{\Delta_r H_0}{RT}+\frac{\Delta a}{R}\ln(T/K)+\frac{\Delta b}{2R}T/K+\frac{\Delta c}{6R}(T/K)^2+I$$

式中 I 为积分常数。将已知的某温度下的 $K_p^{\ominus}$ 及 T、Δa、Δb、Δc 代入上式，便可求得 I 值，从而得到 $\ln K_p^{\ominus}$ 与 T 的函数关系式。

需指出以下几点

(1) 同等温方程一样，等压方程也适用于非理想气体反应系统，但标准平衡常数需要作相应变化。

(2) 等压方程也可用于其他类似的平衡，如：

对气-液平衡
$$\frac{d\ln p}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

这便是克劳修斯-克拉贝龙（Clausis-Clapeyron）方程；

对溶解平衡
$$\left(\frac{\partial \ln c_B}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta H}{RT^2}$$

这便是许烈捷方程，c_B 为 B 物质的饱和溶液的浓度；ΔH 为 B 物质的微分溶解热。

(3) 在等容无非体积功条件下，可以得到：

$$\frac{d\ln K^{\ominus}}{dT}=\frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

称该式为等容方程式，对凝聚系统，$\Delta_r U_m^{\ominus}\approx\Delta_r H_m^{\ominus}$。

2.1.5　实际气体反应的化学平衡

从化学平衡的角度，为了有利于生成产物，有些反应是在较高的压力下进行的。如合成氨：$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$，一般反应压力在 $300p^{\ominus}$ 左右。以 450℃ 为例，反应压力极低时，$K_p=6.55\times10^{-3}$；$100p^{\ominus}$ 时，$K_p=7.25\times10^{-3}$；$300p^{\ominus}$ 时 $K_p=8.84\times10^{-3}$，显然 $K_p=f(T)$ 与实际情况不符，在同样温度下，K_p 与压力也有关系。这是因为在推导等温方程式时使用的 $\mu_B=\mu_B^{\ominus}+RT\ln(p_B/p^{\ominus})$ 只适用于理想气体，因此由该化学势表达式得出的一切结论，都不能适用于实际气体的化学平衡。

路易斯提出，在化学势表达式中用一个修正过的压力值 f 代替原有的压力 p，使理想气体化学势表达式的形式适用于实际气体。f 就称为逸度，它与压力的关系为 $f=\varphi p$，其量纲与压力相同。φ 称为逸度因子，是个无量纲量，它反映了在化学势表达式中实际气体对理想气体的偏离程度。逸度和逸度因子都是温度和压力的函数，对混合气体，它们还与组分有关。

纯气体的逸度 f^* 定义为：

$$\mu^*=\mu^{\ominus}(T)+RT\ln(f^*/p^{\ominus})$$
$$\lim_{p\to0}(f^*/p)=\lim_{p\to0}\varphi^*=1$$

实际气体混合物中 B 组分的逸度 f_B 定义为：

$$\mu_B=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln(f_B/p^{\ominus})$$
$$\lim_{p\to0}(f_B/p)=\lim_{p\to0}\varphi_B=1$$

两定义式中实际气体的标准化学势 $\mu^{\ominus}(T)$ 和 $\mu_B^{\ominus}(T)$ 所选取的标准态与理想气体的标准态完全相同，都是温度为 T、压力为 $p^{\ominus}$ 的纯理想气体。

由实际气体混合物中 B 组分的化学势为 $\mu_B=\mu_B^{\ominus}(T)+RT\ln(f_B/p^{\ominus})$，可以获得实际气体化学平衡的一系列计算式：

(1) $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_f^{\ominus}$，式中 $K_f^{\ominus}=\Pi_B(f_{B,e}/p^{\ominus})^{\nu_B}$，$K_f^{\ominus}$ 只是温度的函数

(2) $\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_f$，$J_f=\Pi_B(f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$

(3) $K_f^{\ominus}=K_p^{\ominus}\cdot K_{\varphi}$，式中 $K_{\varphi}=\Pi_B\varphi_{B,e}^{\nu_B}$，$K_{\varphi}$ 是温度和压力的函数，所以实际气体的

K_p 也是温度和压力的函数。

2.2 主要公式及适用条件

2.2.1 偏摩尔量定义

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}} \tag{2-1}$$

该式只适用于均相系统。其中 X_B 为组分 B 的偏摩尔量，X 为系统的任意容量性质；n_B 为系统中 B 的物质的量；A 为系统中除 B 以外的其他组分。

2.2.2 偏摩尔量集合公式

$$X = \sum_B n_B X_B \tag{2-2}$$

该式适用于均相系统平衡态

2.2.3 吉布斯-杜亥姆（Gibbs-Duhem）公式

$$\sum_B x_B \mathrm{d}X_B = 0 \tag{2-3}$$

该式在等温等压下适用。式中 x_B 为组分 B 的物质的量分数。

2.2.4 化学势定义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{A,A\neq B}} \tag{2-4a}$$

或

$$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{A,A\neq B}} \tag{2-4b}$$

或

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_{A,A\neq B}} \tag{2-4c}$$

或

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_{A,A\neq B}} \tag{2-4d}$$

式中 μ_B 为组分 B 的化学势；A 为除 B 外的其他组分

2.2.5 多组分系统热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{2-5}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{2-6}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{2-7}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_B \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{2-8}$$

它们适用于均相系统无非体积功的任意过程。

2.2.6 理想气体化学势

纯理想气体 $\mu^* = \mu^\ominus(T) + RT\ln(p/p^\ominus)$ (2-9)

理想气体混合物中组分 B $\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(p_B/p^\ominus)$ (2-10)

式中 μ^* 及 μ_B 分别为纯理想气体和理想气体混合物中组分 B 的化学势；$\mu^\ominus$ 和 $\mu_B^\ominus$ 分别为纯理想气体和理想气体混合物中组分 B 的标准态化学势，标准态均为 T，$p^\ominus$ 下的纯理想气体；T 为纯理想气体或气体混合物的温度；p 及 p_B 分别为纯理想气体与气体混合物中组分 B 的分压。

2.2.7 真实气体的化学势

纯气体 $\mu^* = \mu^\ominus(T) + RT\ln(f^*/p^\ominus)$ (2-11)

真实气体混合物中组分B　$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(f_B/p^\ominus)$ (2-12)

式中　μ^*及μ_B分别为纯真实气体和真实气体混合物中组分B的化学势；$\mu^\ominus$和$\mu_B^\ominus$分别为纯真实气体和真实气体混合物中组分B的标准态化学势，标准态为T，$p^\ominus$下的纯理想气体；f^*和f_B为纯真实气体和气体混合物中组分B的逸度

2.2.8　逸度定义

纯气体　$$f^* = p^\ominus \exp\left(\frac{\mu^* - \mu^\ominus(T)}{RT}\right) \tag{2-13}$$

气体混合物　$$f_B = p^\ominus \exp\left(\frac{\mu_B - \mu_B^\ominus(T)}{RT}\right) \tag{2-14}$$

2.2.9　逸度因子定义

纯气体　$$\varphi^* = f^*/p,\quad \lim_{p\to 0}\varphi^* = 1 \tag{2-15}$$

气体混合物中组分B　$$\varphi_B = f_B/p_B,\quad \lim_{p\to 0}\varphi_B = 1 \tag{2-16}$$

式中　φ^*为纯气体的逸度因子；φ_B为真实气体混合物中组分B的逸度因子。

2.2.10　路易斯-朗道尔（Lewis-Randall）规则

$$f_B = f_B^* x_B \tag{2-17}$$

这是一个近似规则，只适用于理想混合气体，对真实气体，只有在低压或中压下才近似正确。式中f_B为混合气体中组分B的逸度，f_B^*为与混合气体同温同压的纯气体B的逸度；x_B为混合气体中组分B的物质的量分数。

2.2.11　标准平衡常数定义

$$K_a^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \tag{2-18a}$$

或　$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus \tag{2-18b}$$

该式适用于一定温度下的化学平衡系统。式中$K_a^\ominus$为标准平衡常数，是一个无量纲量；$\Delta_r G_m^\ominus$为反应的标准摩尔吉布斯函数变。

2.2.12　标准平衡常数表达式

$$K_a^\ominus = \prod_B a_{B,e}^{\nu_B}$$
$$K_a^\ominus = f(T) \tag{2-19}$$

式中　a_B为组分B的活度；下标e代表平衡态。

（1）理想气体反应

$$K_a^\ominus = K_p^\ominus = \prod_B (p_{B,e}/p^\ominus)^{\nu_B} \tag{2-20}$$
$$K_p^\ominus = f(T)$$

（2）真实气体反应

$$K_a^\ominus = K_f^\ominus = \prod_B (f_{B,e}/p^\ominus)^{\nu_B} = K_\varphi \cdot K_p^\ominus \tag{2-21}$$
$$K_\varphi = \prod_B \varphi_B^{\nu_B} \tag{2-22}$$
$$K_\varphi^\ominus = f(T,p),\ K_p^\ominus = f(T,p)$$

（3）理想液态混合物中的反应

$$K_a = K_x = \prod_B x_{B,e}^{\nu_B} \tag{2-23}$$
$$K_x = f(T)$$

（4）理想稀溶液中的溶质间反应

① 若各组分均以 T、p 下 $x_B=1$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_x=\prod_B x_{B,e}^{\nu_B}$$

$$K_x=f(T)$$

② 若各组分均以 T、p 下 $c_B=c^{\ominus}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_c^{\ominus}=\prod_B(c_{B,e}/c^{\ominus})^{\nu_B} \tag{2-24}$$

$$K_c^{\ominus}=f(T)$$

③ 若各组分均以 T、p 下 $b_B=b^{\ominus}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_b^{\ominus}=\prod_B(b_{B,e}/b^{\ominus})^{\nu_B} \tag{2-25}$$

$$K_b^{\ominus}=f(T)$$

式中 c_B 为物质B的物质的量浓度，单位为 $mol\cdot dm^{-3}$；b_B 为物质B的质量摩尔浓度，单位为 $mol\cdot kg^{-1}$；$c^{\ominus}$ 为标准物质的量浓度，$c^{\ominus}=1mol\cdot dm^{-3}$；$b^{\ominus}$ 为标准质量摩尔浓度，$b^{\ominus}=1mol\cdot kg^{-1}$。

(5) 真实溶液中的反应

$$K_a^{\ominus}=\prod_B a_{B,e}^{\nu_B},K_a^{\ominus}=f(T)$$

$a_{B,e}$为平衡系统中组分B的活度，因活度与标准态选择有关，所以 $K_a^{\ominus}$ 也与标准态选择有关。

① 若以 T、$p^{\ominus}$ 下 $x_B=1$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_{\gamma_x}K_x$$

$$K_{\gamma_x}=\prod_B\gamma_{x,B}^{\nu_B},K_{\gamma_x}=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

$$K_x=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

② 若以 T、$p^{\ominus}$ 下 $c_B=c^{\ominus}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_{\gamma_c}\cdot K_c^{\ominus}$$

$$K_{\gamma_c}=\prod_B\gamma_{c,B}^{\nu_B},K_{\gamma_c}=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

$$K_c^{\ominus}=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

③ 若以 T、$p^{\ominus}$ 下 $b_B=b^{\ominus}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态：

$$K_a^{\ominus}=K_{\gamma_b}\cdot K_b^{\ominus}$$

$$K_{\gamma_b}=\prod_B\gamma_{b,B}^{\nu_B},K_{\gamma_b}=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

$$K_b^{\ominus}=f(T,p,浓度)\approx f(T,浓度)$$

④ 复相反应：

$$K_a^{\ominus}=\prod_B a_B^{\nu_B},K_a^{\ominus}=f(T)$$

纯凝聚相，活度为1。若各物质选用的标准态不一样，则得到“杂平衡常数”。

2.2.13 实验平衡常数表达式

$$K_p=\prod_B p_{B,e}^{\nu_B} \tag{2-26}$$

$$K_c=\prod_B c_{B,e}^{\nu_B} \tag{2-27}$$

$$K_y=\prod_B y_{B,e}^{\nu_B} \tag{2-28}$$

2.2.14 理想气体反应各种平衡常数之间的关系

$$K_p^{\ominus} = K_p (p^{\ominus})^{-\sum_B \nu_B} = K_y (p_e/p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B} = K_c (RT/p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B} \qquad (2\text{-}29)$$

式中 p_e 为平衡系统总压。

2.2.15 范特霍夫等温方程式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_a^{\ominus} \qquad (1\text{-}30a)$$

或

$$\Delta_r G_m = RT\ln(J_a^{\ominus}/K_a^{\ominus}) \qquad (1\text{-}30b)$$

该式适用于任何化学反应。$\Delta_r G_m$ 为无限大系统中完成 1mol 反应的吉布斯函数变，称为反应的摩尔吉布斯函数变；$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为反应的标准摩尔吉布斯函数变；$J_a^{\ominus}$ 为标准活度商，$J_a^{\ominus} = \prod_B a_B^{\nu_B}$。

2.2.16 范特霍夫（Van't Hoff）等压方程式

$$\frac{d\ln K_a^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} \qquad (1\text{-}31a)$$

该式适用于任何化学反应。式中 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为反应的标准摩尔焓变，若温度变化范围小或 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \approx 0$，可将 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 视为与温度无关的常数。将上式积分处理可得：

$$\ln K_a^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \qquad (1\text{-}31b)$$

或

$$\ln \frac{K_a^{\ominus}(T_2)}{K_a^{\ominus}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (1\text{-}31c)$$

式中 c 为积分常数；$K_a^{\ominus}(T_2)$ 和 $K_a^{\ominus}(T_1)$ 分别为 T_2 和 T_1 下的标准平衡常数。

2.3 例题解析

例 1. 实验测得某温度下 B 的水溶液的体积与 B 的质量摩尔浓度的关系为：

$$V = a + bb_B + cb_B^2$$

式中 a、b、c 为常数，求不同浓度时水和溶质 B 的偏摩尔体积。

解： 根据偏摩尔量定义，欲确定多组分系统中某组分的偏摩尔量，需先确定温度、压力及其他组分物质的量不变的条件下容量性质 X 与该组分的物质的量 n_B 的关系，即由已知的 V 与 b_B 函数关系式导出 V 与 n_B 函数关系式。

由 $V = a + bb_B + cb_B^2$ 得，$b_B = 0$ 时，$V = a$，即配制该溶液所用水的体积为 a。

设水的密度为 ρ，则 $b_B = n_B/\rho a$，所以

$$V = a + \frac{bn_B}{\rho a} + \frac{cn_B^2}{\rho^2 a^2}$$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n(H_2O)} = \frac{b}{\rho a} + \frac{2cn_B}{\rho^2 a^2}$$

$$V(H_2O) = \frac{V - n_B V_B}{n(H_2O)} = \frac{a + bb_B + cb_B^2 - \frac{bn_B}{\rho a} - \frac{2cn_B^2}{\rho^2 a^2}}{n(H_2O)}$$

将 $\rho a = n_B/b_B$ 及 $n(H_2O) = \rho a/M(H_2O)$ 代入上式，可得

$$V(H_2O) = \frac{(a - cb_B^2)M(H_2O)}{\rho a}$$

例 2. 现有$10.0\,m^3$含乙醇96.0%（质量分数，下同）的酒，问：

（1）加多少水能使其成为含乙醇56.0%的酒？

（2）能得到多少含乙醇56.0%的酒？

已知在该酒所处的温度、压力下，水的密度为$0.9991kg\cdot dm^{-3}$，乙醇和水在乙醇含量为96.0%、56.0%的酒中的偏摩尔体积分别为$0.05801dm^3\cdot mol^{-1}$、$0.05685dm^3\cdot mol^{-1}$和$0.01461dm^3\cdot mol^{-1}$、$0.01711dm^3\cdot mol^{-1}$，乙醇和水的摩尔质量分别为$46.05g\cdot mol^{-1}$和$18.02g\cdot mol^{-1}$。

解：（1）分别以下标1、2表示乙醇和水，对$10.0m^3$含乙醇96.0%的酒应用偏摩尔量集合公式得

$$V=n_1V_1+n_2V_2$$

即
$$10.0m^3=n_1\times0.05801\times10^{-3}m^3\cdot mol^{-1}+n_2\times0.01461\times10^{-3}m^3\cdot mol^{-1} \quad ①$$

而
$$\frac{n_1}{n_2}=\frac{96.0/0.04605}{4.0/0.01802}=3.39 \quad ②$$

联立①、②可解得：

$$n_1=1.68\times10^5mol,\ n_2=1.79\times10^4mol$$

设加入水的物质的量为x，可得乙醇含量为56.0%的酒，则

$$\frac{n_1}{n_2+x}=\frac{56.0/0.04605}{44.0/0.01802}$$

将n_1、n_2代入，可解得：

$$x=3.19\times10^5mol$$

所加水的体积为：

$$\begin{aligned}V_1&=xV_{m,1}\\&=x(M_1/\rho_1)\\&=3.19\times10^5mol\times(0.01802kg\cdot mol^{-1}/0.9991kg\cdot dm^{-3})\\&=5.75\times10^3dm^3\end{aligned}$$

（2）所得含乙醇56.0%的酒的体积为

$$\begin{aligned}V&=n_1V_1+(n_2+x)V_2\\&=1.68\times10^5mol\times0.05658dm^3\cdot mol^{-1}+(1.79\times10^4+3.19\times10^5)mol\times\\&\quad 0.01711dm^3\cdot mol^{-1}\\&=1.53\times10^4dm^3=15.3m^3\end{aligned}$$

例 3. Δ_rG_m与$\Delta_rG_m^\ominus$有何不同？

解：Δ_rG_m被称为化学反应的摩尔吉布斯函数变，其定义为$\Delta_rG_m=(\partial G/\partial\xi)_{T,p}=\sum_B\nu_B\mu_B$。该式表明，$\Delta_rG_m$等于按化学反应计量式计算的产物与反应物的化学势之差。由于化学势与浓度有关，只有在特定的浓度，即特定的反应进度下，化学势才有一定值，所以Δ_rG_m是与特定的反应进度相对应的。可将其理解为等温等压条件下，在无限大系统中完成1mol反应（即$\xi=1mol$）所引起的系统吉布斯函数变（在无限大系统中完成1mol反应时，浓度基本不变，化学势为定值），是决定反应方向的量。

$\Delta_rG_m^\ominus=\sum_B\nu_B\mu_B^\ominus$，被称为化学反应的标准摩尔吉布斯函数变。因$\mu_B^\ominus$只是温度的函数，因此$\Delta_rG_m^\ominus$在定温下为定值，与反应进度无关，是决定反应限度的量（$\Delta_rG_m^\ominus=$

$RT\ln K_p^{\ominus}$)

例 4. 在什么情况下平衡常数有最大值或最小值?

解: 根据范特霍夫等压方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_a^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}K_a^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}K_a^{\ominus}$$

由微分学可知，$\Delta_r H_m^{\ominus}=0$ 时，$\mathrm{d}K_a^{\ominus}/\mathrm{d}T=0$，$K_a^{\ominus}$ 有极值。当 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 由正变负，经过 $\Delta_r H_m^{\ominus}=0$ 时，$K_a^{\ominus}$ 有极大值；当 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 由负变正，经过 $\Delta_r H_m^{\ominus}=0$ 时，$K_a^{\ominus}$ 有极小值。

例 5. 将 A、B、C 三种气体按 $n_A:n_B:n_C=4:4:1$ 混合，在催化剂作用下发生以下反应：$A(g)+B(g)\rightleftharpoons 2C(g)$。已知 $\Delta_r G_m^{\ominus}$（1000K）$=0$，并假定气体为理想气体，求：

(1) 大量上述混合气体在 1000K 及 $p^{\ominus}$ 下通过催化剂床，其中有 1.00mol A 与 1.00mol B 反应生成 2.00mol C 的吉布斯焓变；

(2) 9.00mol 上述混合气体在 1000K 及 $p^{\ominus}$ 下充分反应至平衡过程的吉布斯函数变。

解: (1) 根据题意，混合气体中 $p_A=p_B=4p^{\ominus}/9$，$p_C=p^{\ominus}/9$。

$$\begin{aligned}\Delta G&=\Delta_r G_m\\&=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_a^{\ominus}\\&=RT\ln\frac{(p_C/p^{\ominus})^2}{(p_A/p^{\ominus})(p_B/p^{\ominus})}\\&=8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 1000\mathrm{K}\times\ln\frac{(1/9)^2}{(4/9)^2}\\&=-2.305\times 10^4\mathrm{J\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

(2) 系统中仅有 9.00mol 混合气体，随着反应进行，系统组成发生变化，各组分的化学势不为定值，因此不能用等温方程计算 ΔG，而需分别求出始、终态的 G，其差值即为所求 ΔG。现始态已知道，还需确定终态，即平衡态组成。由 $\Delta_r G_m^{\ominus}=0$ 及 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}$ 可求得 $K_p^{\ominus}=1$。

设反应至平衡时消耗 A 的物质的量为 x，则

	$A(g)$	+	$B(g)$	$\rightleftharpoons$	$2C(g)$	
$t=0$ 时，n_B/mol	4.00		4.00		1.00	$n=9.00$mol
p_B	$\frac{4}{9}p^{\ominus}$		$\frac{4}{9}p^{\ominus}$		$\frac{1}{9}p^{\ominus}$	
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$	4.00mol $-x$		4.00mol $-x$		1.00mol $+2x$	$n_e=9.00$mol
$p_{B,e}$	$\frac{4.00\mathrm{mol}-x}{9.00\mathrm{mol}}p^{\ominus}$		$\frac{4.00\mathrm{mol}-x}{9.00\mathrm{mol}}p^{\ominus}$		$\frac{1.00\mathrm{mol}+2x}{9.00\mathrm{mol}}p^{\ominus}$	

$$K_p^{\ominus}=\frac{(p_C/p^{\ominus})^2}{(p_A/p^{\ominus})(p_B/p^{\ominus})}=\frac{\left(\frac{1.00\mathrm{mol}+2x}{9.00\mathrm{mol}}\right)^2}{\left(\frac{4.00\mathrm{mol}-x}{9.00\mathrm{mol}}\right)^2}=1$$

解得 $x=1.00\mathrm{mol}$

因此平衡时 $n_{A,e}=n_{B,e}=n_{C,e}=3.00\mathrm{mol}$

$$p_A=p_B=p_C=p^{\ominus}/3$$

根据 $G=\sum_B n_B\mu_B$ 及 $\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln(p_B/p^\ominus)$，可得：

$G_{始}=n_A\mu_A+n_B\mu_B+n_C\mu_C$

$=4[\mu_A^\ominus+RT\ln(4/9)]\cdot mol+4[\mu_B^\ominus+RT\ln(4/9)]\cdot mol+[\mu_C^\ominus+RT\ln(1/9)]\cdot mol$

$G_{终}=n_{A,e}\mu_{A,e}+n_{B,e}\mu_{B,e}+n_{C,e}\mu_{C,e}$

$=3[\mu_A^\ominus+RT\ln(1/3)]\cdot mol+3[\mu_B^\ominus+RT\ln(1/3)]\cdot mol+3[\mu_C^\ominus+RT\ln(1/3)]\cdot mol$

$\Delta G=G_{终}-G_{始}$

$=[2\mu_C^\ominus-\mu_A^\ominus-\mu_B^\ominus+9RT\ln(1/3)-8RT\ln(4/9)-RT\ln(1/9)]\cdot mol$

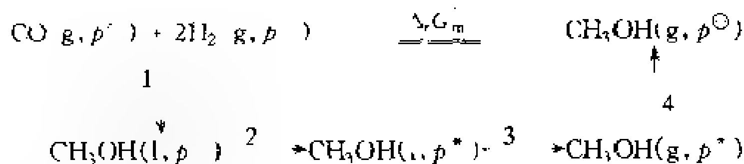
$=[\Delta_rG_m^\ominus+9RT\ln(1/3)-8RT\ln(4/9)-RT\ln(1/9)]mol$

将 $\Delta_rG_m^\ominus=0$ 及 $R=8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$、$T=1000K$ 代入上式解得：

$$\Delta G=-1.00\times10^4J$$

例 6. 已知298.2 K 时，$CO(g)$ 和 $CH_3OH(g)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-110.5kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-200.7kJ\cdot mol^{-1}$，$CO(g)$、$H_2(g)$ 和 $CH_3OH(l)$ 的标准熵分别为 $197.67J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$、$130.68J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ 和 $127.00J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，甲醇的饱和蒸气压为 16.587kPa，气化热为 $38.0kJ\cdot mol^{-1}$。计算反应 $CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)$ 在 298.2K 及 318.2K 时的 $K_p^\ominus$。假设 Δ_rH_m 为常数，气体为理想气体

解： 根据题给数据，在 298K 下设计如下过程：



则 $\Delta_rH_m^\ominus=\Delta_fH_m^\ominus(CH_3OH, g)-\Delta_fH_m^\ominus(CO, g)$

$=(-200.7+110.5)kJ\cdot mol^{-1}$

$=-90.2kJ\cdot mol^{-1}$

又 $\Delta_rH_m^\ominus=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4$

而 $\Delta H_2\approx0$，$\Delta H_3=\Delta_{vap}H_m(CH_3OH)$，$\Delta H_4=0$

故 $\Delta H_1=\Delta_rH_m^\ominus-\Delta H_2-\Delta H_3-\Delta H_4$

$=(-90.2-38.0)kJ\cdot mol^{-1}$

$=-128.2kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta S_1=S_m^\ominus(CH_3OH,l)-2S_m^\ominus(H_2,g)-S_m^\ominus(CO,g)$

$=(127.00-2\times130.68-197.67)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$=-332.03J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta G_1=\Delta H_1-T\Delta S_1$

$=-128.2\times10^3J\cdot mol^{-1}-298.2K\times(-332.03)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$=-29.19kJ\cdot mol^{-1}$

又 $\Delta G_2\approx0, \Delta G_3=0$

$\Delta G_4=RT\ln(p^\ominus/p^*)$

$=8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298.2K\times\ln[100.0\times10^3Pa/(16.587\times10^3Pa)]$

$=4.454kJ\cdot mol^{-1}$

所以 $\Delta_rG_m^\ominus=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3+\Delta G_4$

$$=(-29.19+4.454)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-24.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}=-\frac{-24.74\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298.2\text{K}}=9.979$$
$$K_p^{\ominus}(298.2\text{K})=2.157\times10^4$$

将 $K_p^{\ominus}(298.2\text{K})$及 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 数据代入范特霍夫等压方程，得

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(318.2\text{K})}{2.157\times10^4}=-\frac{90.2\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{318.2\text{K}}-\frac{1}{298.2\text{K}}\right)$$
$$K_p^{\ominus}(318.2\text{K})=2.19\times10^3$$

例 7. 已知下列数据：

物　质	$-\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_0^{\ominus}}{T}\right)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_m^{\ominus}(298\text{K})-U_{m,0}^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CO(g)	193.75	110.525	8.673
$H_2O(g)$	184.21	241.827	9.908
$CO_2(g)$	211.86	393.514	9.364
$H_2(g)$	126.63	0	8.468

求 700K 下反应：$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$的$K_p^{\ominus}$。

解：
$$\Delta\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)=\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)(CO_2)+\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)(H_2)-\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)(CO)-\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)(H_2O,g)$$
$$=(-211.86-126.63+193.75+184.21)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=39.47\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta U_{m,0}^{\ominus}=\Delta H_{m,T}^{\ominus}-\Delta(H_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus})$$
$$=\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2)+\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2)-\Delta_f H_m^{\ominus}(CO)-\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)-(H_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus})(CO_2)-(H_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus})(H_2)+(H_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus})(CO)+(H_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus})(H_2O,g)$$
$$=(-393.514+110.525+241.827-9.364-8.468+8.673+9.908)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-40.413\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$R\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta G_m^{\ominus}}{T}=-\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus}-U_{m,0}^{\ominus}}{T}\right)-\frac{\Delta U_{m,0}^{\ominus}}{T}$$
$$=\left(39.47+\frac{40413}{700}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$K_p^{\ominus}=9.00$$

例 8. 试计算反应：$H_2(g)+Cl_2(g)\rightleftharpoons 2HCl(g)$在 1200K 时的标准平衡常数。已知数据列入下表：

物　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.2\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^{\ominus}(298.2\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_2(g)$	0	0	$29.08-0.84\times10^{-3}T/\text{K}$
$Cl_2(g)$	0	0	$36.69+1.05\times10^{-3}T/\text{K}$
HCl(g)	92.31	95.26	$26.53+4.60\times10^{-3}T/\text{K}$

解：
$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.2\text{K})=2\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl,g)=-184.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298.2\text{K})=2\Delta_f G_m^{\ominus}(HCl,g)=-190.52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus}(298.2\text{K}) = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(298.2\text{K})}{RT}$$

$$= \frac{190.52\times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.2\text{K}}$$

$$= 76.846$$

$$\Delta C_{p,m}^{\ominus} = 2C_{p,m}^{\ominus}(\text{HCl},g) - C_{p,m}^{\ominus}(\text{H}_2,g) - C_{p,m}^{\ominus}(\text{Cl}_2,g)$$

$$= [2\times(26.53+4.60\times 10^{-3}T/\text{K}) - (29.08-0.84\times 10^{-3}T/\text{K}) - (36.69+1.05\times 10^{-3}T/\text{K})]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= (-12.7+8.99\times 10^{-3}T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \int \Delta C_p \text{d}T$$

$$= \int (-12.7+8.99\times 10^{-3}T/\text{K})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{d}T$$

$$= \Delta_r H_0 + (-12.7T/\text{K} + 4.495\times 10^{-3}T^2/\text{K}^2)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

将$\Delta_r H_m^{\ominus}(298.2\text{K}) = -184.2\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$代入上式得

$$\Delta_r H_0 = -181234.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

故 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = (-181234.6 - 12.7T/\text{K} + 4.495\times 10^{-3}T^2/\text{K}^2)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

根据范特霍夫等压方程

$$\text{d}\ln K_p^{\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}\text{d}T = \left(-\frac{181234.6}{RT^2} - \frac{12.7\text{K}}{RT} + \frac{4.495\times 10^{-3}\text{K}^{-2}}{R}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{d}T$$

将上式积分得

$$\ln K_p^{\ominus} = \frac{181234.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT} - \frac{12.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{R}\ln(T/\text{K}) + \frac{4.495\times 10^{-3}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}}{R}T + I$$

$$= 21799T^{-1}\cdot\text{K} - 1.527\ln(T/\text{K}) + 5.41\times 10^{-4}T/\text{K} + I$$

将 $T = 298.2\text{K}$ 及 $\ln K_p^{\ominus}(298.2\text{K}) = 76.846$ 代入上式得

$$I = 12.286$$

故 $\ln K_p^{\ominus} = 21799T^{-1}/\text{K}^{-1} - 1.528\ln(T/\text{K}) + 5.41\times 10^{-4}T/\text{K} + 12.286$

$$\ln K_p^{\ominus}(1200\text{K}) = 21799\times(1200)^{-1} - 1.528\times\ln 1200 + 5.41\times 10^{-4}\times 1200 + 12.286$$

$$= 20.235$$

$$K_p^{\ominus}(1200\text{K}) = 6.14\times 10^8$$

例 9. 已知理想气体反应$B_2(g) \rightleftharpoons 2B(g)$的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度的关系为

$$\Delta_r G_m^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -640R\cdot\text{K} - 8RT\ln(T/\text{K}) + 46.5RT$$

试求：

(1) 300K，$p^{\ominus}$ 下$B_2(g)$分解反应的平衡转化率；

(2) 300K 时该反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}$、$\Delta_r U_m^{\ominus}$；

(3) 该反应的 ΔC_V。

解：(1) 300K 下

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta G_m^{\ominus}}{RT} = \frac{640}{T/\text{K}} + 8\ln(T/\text{K}) - 46.5 = 1.26$$

$$K_p^{\ominus} = 3.52$$

以投入 1mol $B_2(g)$为基准，以 α 表示 $B_2(g)$的平衡转化率，系统的情况如下：

$$B_2(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

	$B_2(g)$	$2B(g)$	
$t=0$ 时，n_B/mol	1	0	
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$/mol	$1-\alpha$	2α	$n=(1+\alpha)$mol
$t=t_e$ 时，$p_{B,e}$	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}p$	$\frac{2\alpha}{1+\alpha}p$	

$$K_p^{\ominus}=\frac{(p_B/p^{\ominus})^2}{p_{B_2}/p^{\ominus}}=\frac{[2\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)}$$

将 $K_p^{\ominus}=3.52$ 代入上式，可解得：

$$\alpha=29.1\%$$

(2) $T=300$K 时

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^{\ominus}&=-[\partial(\Delta_r G_m^{\ominus})/\partial T]_p\\&=8R\ln(T/K)-38.5\times R\\&=(8\times 8.314\times\ln 300-38.5\times 8.314)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\\&=59.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由吉布斯-赫姆霍兹公式可得：

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=-\left[\frac{\partial(\Delta_r G_m^{\ominus}/T)}{\partial T}\right]_p\times T^2=-640R\cdot\text{K}+8RT$$

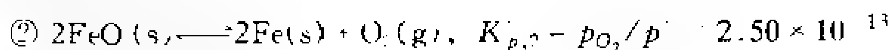
$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^{\ominus}&=\Delta_r H_m^{\ominus}-\textstyle\sum_B\nu_B RT\\&=-640R\cdot\text{K}+8RT-RT\\&=(-640+8\times 300-300)\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\&=1.21\times 10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) $\Delta C_p=[\partial(\Delta_r H_m)/\partial T]_p=8R$

$$\Delta C_V=\Delta C_p-\textstyle\sum_B\nu_B R=8R-R=(7\times 8.314)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=58.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例10. 炼钢炉中还原氧化铁的反应为：$FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$，试计算1393K下还原1.00mol $FeO(s)$需多少$CO(g)$。已知同温下反应①$2CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g)+O_2(g)$的$K_p^{\ominus}=1.42\times 10^{-12}$；$FeO(s)$的分解压为$2.50\times 10^{-8}$Pa。

解： $FeO(s)$的分解反应为



② $2FeO(s)\rightleftharpoons 2Fe(s)+O_2(g)$，$K_{p,2}^{\ominus}=p_{O_2}/p^{\ominus}=2.50\times 10^{-13}$

[式②－式①]/2 得



$FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$

故 $$K_p^{\ominus}=\sqrt{K_{p,2}^{\ominus}/K_{p,1}^{\ominus}}=\sqrt{2.50\times 10^{-13}/1.42\times 10^{-12}}=0.420$$

$$K_y=K_p^{\ominus}(p_e/p^{\ominus})^{-\sum_B\nu_B}=K_p^{\ominus}=0.420$$

设还原1.00mol $FeO(s)$需$CO(g)$的物质的量为 x，则：

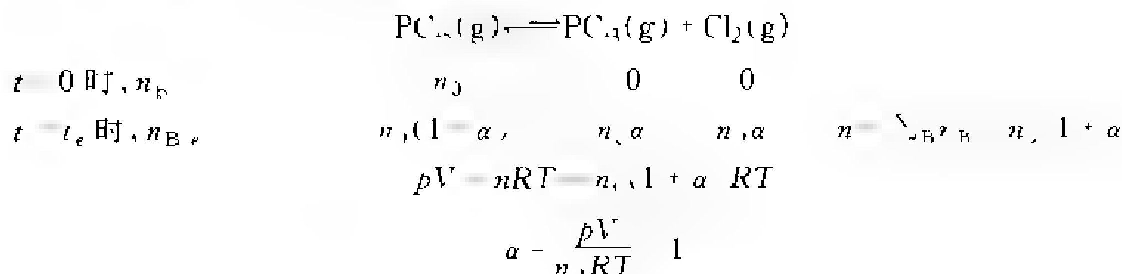
	$FeO(s)$	$CO(g)$	$Fe(s)$	$CO_2(g)$	
$t=0$ 时，n_B	1.00mol	x		0	
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$	0	$x-1.00$mol		1.00mol	$\sum_B n_B=x$

$$K_y=\frac{y(CO_2)}{y(CO)}=\frac{1.00\text{mol}/x}{(x-1.00\text{mol})/x}=\frac{1.00\text{mol}}{x-1.00\text{mol}}=0.420$$

$$x=3.38\text{mol}$$

例11. 实验测得523 K、$1p^{\ominus}$ 下 $PCl_5(g)$ 于抽空容器中离解所得平衡混合物的密度为 $2.695\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，请计算 PCl_5 的离解度及该反应的 $K_p^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。已知 PCl_5 的摩尔质量为 $208.2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，并假设气体可视为理想气体。

解: 以 α 表示 PCl_5 的离解度，则



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$t=0$ 时，n_B	n_0	0	0	
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$	$n=\sum_B n_B=n_0(1+\alpha)$

$$pV=nRT=n_0(1+\alpha)RT$$

$$\alpha=\frac{pV}{n_0RT}-1$$

根据质量守恒定律，所投入 PCl_5 的质量 m_0 与平衡系统的总质量 m_e 相等，再结合 $m=\rho V$ 可得：

$$n_0=m_0/M(PCl_5)=m_e/M(PCl_5)=\rho V/M(PCl_5)$$

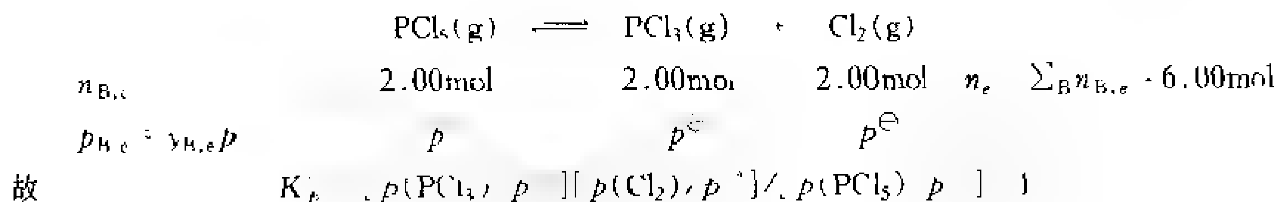
故 $$\alpha=\frac{pM(PCl_5)}{\rho RT}-1=\frac{100\times10^3\text{Pa}\times208.2\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.695\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times523\text{K}}-1=0.78$$

$$K_p^{\ominus}=\frac{[p(PCl_3)/p^{\ominus}][p(Cl_2)/p^{\ominus}]}{p(PCl_5)/p^{\ominus}}=\frac{[\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)}=\frac{[0.78/(1+0.78)]^2}{(1-0.78)/(1+0.78)}=1.55$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}=-8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times523\text{K}\times\ln1.55=-1906\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例12. 在温度为298 K、压力为 $3p^{\ominus}$、体积为 V 的平衡系统中含 $PCl_5(g)$、$PCl_3(g)$ 和 $Cl_2(g)$ 各 2.00mol，现保持温度和压力不变，向该系统中通入 $Cl_2(g)$，直至平衡时体积为 $2V$，计算需加入 $Cl_2(g)$ 的物质的量。假设气体为理想气体。

解: 最初平衡系统的情况为：

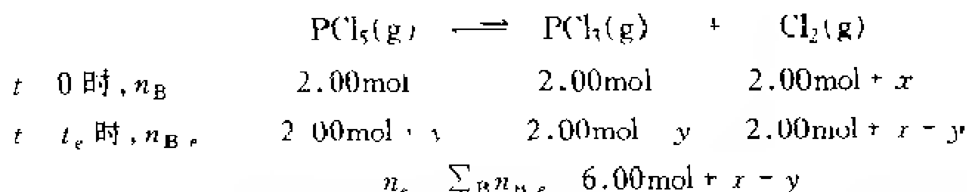


$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$n_{B,e}$	2.00mol	2.00mol	2.00mol	$n_e=\sum_B n_{B,e}=6.00\text{mol}$
$p_{B,e}=y_{B,e}p$	$p^{\ominus}$	$p^{\ominus}$	$p^{\ominus}$	

故 $$K_p^{\ominus}=[p(PCl_3)/p^{\ominus}][p(Cl_2)/p^{\ominus}]/[p(PCl_5)/p^{\ominus}]=1$$

设等温等压下加入 $Cl_2(g)$ 至体积为 $2V$ 时，所加入 $Cl_2(g)$ 的物质的量为 x，在新条件下达新平衡时，消耗 $Cl_2(g)$ 的物质的量为 y，则



$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

$t=0$ 时，n_B	2.00mol	2.00mol	2.00mol + x
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$	2.00mol + y	2.00mol − y	2.00mol + $x-y$

$$n_e=\sum_B n_{B,e}=6.00\text{mol}+x-y$$

由 $pV=nRT$ 可知，T、p 不变，V 增至 $2V$ 时，物质的量也增大至原来的两倍，即 $n_e=2\times6.00\text{mol}=12.00\text{mol}$，$x-y=6.00\text{mol}$，所以

$$K_p^{\ominus}=\frac{[p(PCl_3)/p^{\ominus}][p(Cl_2)/p^{\ominus}]}{p(PCl_5)/p^{\ominus}}=\frac{\left(\frac{2.00\text{mol}-y}{12.00\text{mol}}\cdot\frac{3p^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{8.00\text{mol}}{12.00\text{mol}}\cdot\frac{3p^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right)}{\frac{2.00\text{mol}+y}{12.00\text{mol}}\cdot\frac{3p^{\ominus}}{p^{\ominus}}}=1$$

$$y=0.67\text{mol}$$

$$x=6.00\text{mol}+y=(6.00+0.67)\text{mol}=6.67\text{mol}$$

例 13. 已知反应$C(s)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$（1000K）$=19288J\cdot mol^{-1}$，请通过计算说明1000K及$1p^{\ominus}$下，在含CH_4（g）10.0%，H_2（g）80.0%和N_2（g）10.0%（体积分数）的系统中，可否发生上述反应。如不能，请计算使系统压力为多少反应才能发生。

解： $J_p^{\ominus}=\dfrac{p(CH_4)/p^{\ominus}}{[p(H_2)/p^{\ominus}]^2}=\dfrac{0.100p/p^{\ominus}}{(0.800p/p^{\ominus})^2}=\dfrac{0.100p^{\ominus}}{0.640p}$

$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_p^{\ominus}$

$=19288J\cdot mol^{-1}+8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 1000K\times\ln(0.100p^{\ominus}/0.640p)$

$=3855J>0$

所以反应不能自发进行

要使反应自发进行，必须$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_p<0$，即

$19288J\cdot mol^{-1}+8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 1000K\times\ln(0.100p^{\ominus}/0.640p)<0$

解得 $p>1.59p^{\ominus}=1.59\times 10^5Pa$

例 14. 在$1p^{\ominus}$下，将6%的SO_2（g）、12%的O_2（体积分数）与惰性气体混合，试估算在什么温度下该系统达平衡时有80%的SO_2（g）转变为SO_3（g）。已知298.2K下SO_3（g）和SO_2（g）的$\Delta_f H_m^{\ominus}$分别为$-395.76kJ\cdot mol^{-1}$和$-296.90kJ\cdot mol^{-1}$；SO_3、SO_2、O_2的$S_m^{\ominus}$分别为$256.60J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$、$248.11J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$和$205.04J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，并假设反应的$\Delta C_p=0$。

解. 为计算方便，以100.00mol混合气体为反应基准，则

	$SO_2(g)$	$+\ \frac{1}{2}O_2(g)$	$\longrightarrow\ SO_3(g)$	+ 惰性气体	
$t=0$，n_B	6.00mol	12.00mol	0	82.00mol	
$t=t_e$，$n_{B,e}$	1.20mol	9.60mol	4.80mol	82.00mol	$n_e=97.60mol$
$t=t_e$，$p_{B,e}/p^{\ominus}=y_{B,e}$	0.0123	0.0984	0.0492		

$$K_p^{\ominus}=\frac{p(SO_3)/p^{\ominus}}{[p(SO_2)/p^{\ominus}][p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}}=\frac{y(SO_3)}{y(SO_2)y^{1/2}(O_2)}=\frac{0.0492}{0.0123\times 0.0984^{1/2}}=12.8$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(SO_3,g)-\Delta_f H_m^{\ominus}(SO_2,g)$$

$$=(-395.67+296.90)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-98.86kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=S_m^{\ominus}(SO_3)-S_m^{\ominus}(SO_2)-\frac{1}{2}S_m^{\ominus}(O_2)$$

$$=(256.60-248.11-205.04/2)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-94.03J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

因$\Delta C_p=0$，即$\Delta_r H_m^{\ominus}$及$\Delta_r S_m^{\ominus}$与T无关，所以

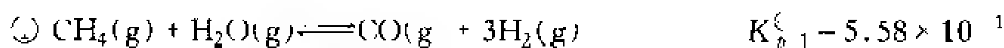
$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

即

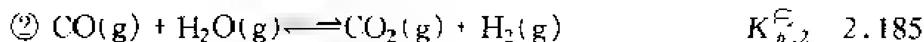
$$-8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times T\times\ln 12.8=-98.86\times 10^3J\cdot mol^{-1}+94.03J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times T$$

$$T=858K$$

例 15. 在873K、$1p^{\ominus}$下，将5.00mol H_2O（g）与1.00mol CH_4（g）混合，发生以下反应：



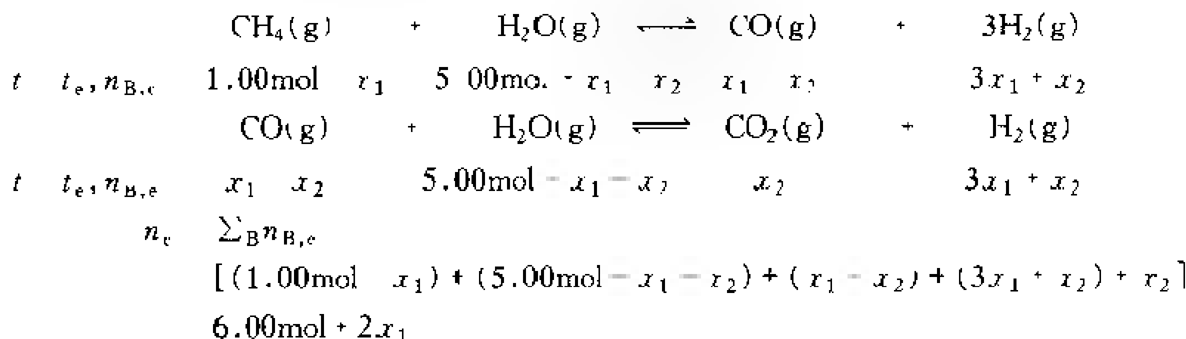
① $CH_4(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$ $\qquad K^{\ominus}_{p,1}=5.58\times10^{-1}$



② $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ $\qquad K^{\ominus}_{p,2}=2.185$

请计算平衡系统中 H_2 的分压

解：设反应①中发生反应的 $CH_4(g)$ 的物质的量为 x_1，反应②中发生反应的 CO 的物质的量为 x_2，则系统的平衡组成为：



$$CH_4(g) \quad + \quad H_2O(g) \quad \rightleftharpoons \quad CO(g) \quad + \quad 3H_2(g)$$

$t=t_e, n_{B,e}$ $\quad 1.00\text{mol}-x_1 \quad 5.00\text{mol}-x_1-x_2 \quad x_1-x_2 \quad 3x_1+x_2$

$$CO(g) \quad + \quad H_2O(g) \quad \rightleftharpoons \quad CO_2(g) \quad + \quad H_2(g)$$

$t=t_e, n_{B,e}$ $\quad x_1-x_2 \quad 5.00\text{mol}-x_1-x_2 \quad x_2 \quad 3x_1+x_2$

$$n_e=\sum_B n_{B,e}$$
$$=[(1.00\text{mol}-x_1)+(5.00\text{mol}-x_1-x_2)+(x_1-x_2)+(3x_1+x_2)+x_2]$$
$$=6.00\text{mol}+2x_1$$

因系统总压为 $1p^{\ominus}$，所以 $p_{B,e}/p^{\ominus}=y_{B,e}p^{\ominus}/p^{\ominus}=y_{B,e}$，$K^{\ominus}_p=K_y$，则

$$K^{\ominus}_{p,1}=\frac{y(CO)y^3(H_2)}{y(CH_4)y(H_2O)}$$
$$=\frac{(x_1-x_2)(3x_1+x_2)^3}{(1.00\text{mol}-x_1)(5.00\text{mol}-x_1-x_2)}\left(\frac{1}{6.00\text{mol}+2x_1}\right)^2$$
$$=5.58\times10^{-1}$$

$$K^{\ominus}_{p,2}=\frac{y(CO_2)y(H_2)}{y(CO)y(H_2O)}$$
$$=\frac{x_2(3x_1+x_2)}{(x_1-x_2)(5.00\text{mol}-x_1-x_2)}\left(\frac{1}{6.00\text{mol}+2x_1}\right)^0$$
$$=2.185$$

两式联立得 $\qquad x_1=0.91\text{mol} \qquad x_2=0.63\text{mol}$

则 $\quad p(H_2)=y(H_2)p=[(3\times0.91+0.63)/(6.00+2\times0.91)]\times10^5\text{Pa}=4.30\times10^4\text{Pa}$

例 16．723 K 时，将 0.100mol $H_2(g)$和 0.200mol $CO_2(g)$通入抽空容器中发生如下反应：



$$H_2(g)+CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g) \qquad ①$$

平衡后测得系统总压为 $0.5p^{\ominus}$，经分析其中水蒸气的物质的量分数为 10.0%。再向容器中加入过量的 CoO(s)和 Co(s)，又增加了如下两个平衡：



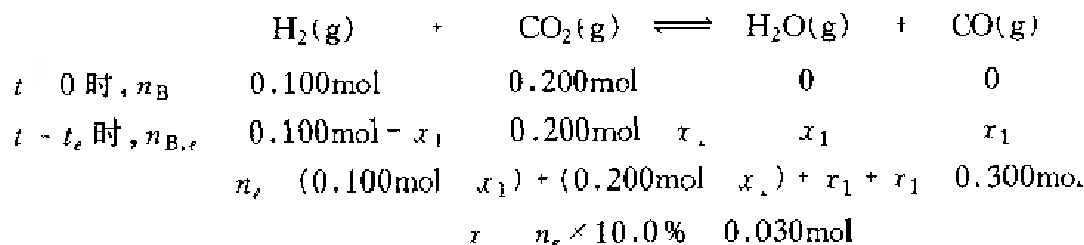
$$CoO(s)+H_2(g) \rightleftharpoons Co(s)+H_2O(g) \qquad ②$$



$$CoO(s)+CO(g) \rightleftharpoons Co(s)+CO_2(g) \qquad ③$$

分析知此平衡系统中水蒸气的物质的量分数为 30.0%。试计算 $K^{\ominus}_{p,1}$、$K^{\ominus}_{p,2}$和 $K_{p,3}$。假设气体为理想气体。

解：3 个反应 $\sum_B \nu_{B,g}$ 均为零，因此均有 $K^{\ominus}_p=K_y$。$K^{\ominus}_{p,1}$ 可由最初达到平衡时系统的组成求得。设最初反应达平衡时生成 CO (g) 的物质的量为 x_1，则：



$$H_2(g) \quad + \quad CO_2(g) \quad \rightleftharpoons \quad H_2O(g) \quad + \quad CO(g)$$

$t=0$ 时，n_B $\quad 0.100\text{mol} \quad 0.200\text{mol} \quad 0 \quad 0$

$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$ $\quad 0.100\text{mol}-x_1 \quad 0.200\text{mol}-x_1 \quad x_1 \quad x_1$

$$n_e=(0.100\text{mol}-x_1)+(0.200\text{mol}-x_1)+x_1+x_1=0.300\text{mol}$$

$$x_1=n_e\times10.0\%=0.030\text{mol}$$

$$K_{p,1}=K_{y,1}=\frac{(x_1/n_e)^2}{[(0.100\text{mol}-x_1)/n_e][(0.200\text{mol}-x_1)/n_e]}$$

$$=\frac{0.030^2}{(0.100-0.030)(0.200-0.030)}=0.0756$$

再向系统内加入CoO(s)和Co(s)，系统内同时存在3个反应，但只有两个是独立的。选取①、②为独立反应，则



$$① \; H_2(g) \quad + \quad CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) \quad + \quad CO(g)$$

$t=t_e$时，$n_{B,e}$ $\quad 0.100\text{mol}-x_2-x_3 \quad 0.200\text{mol}-x_2 \quad x_2+x_3 \quad x_2$



$$② \; CoO(s) \quad + \quad H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) \quad + \quad H_2O(g)$$

$t=t_e$时，$n_{B,e}$ $\quad 0.100\text{mol}-x_2-x_3 \quad x_2+x_3$

$$n_e'=(0.100\text{mol}-x_2-x_3)+(0.200\text{mol}-x_2)+(x_2+x_3)+x_2=0.300\text{mol}$$

由平衡时水蒸气的质量百分数为30.0%可得：

$$(x_2+x_3)/0.300=30.0\%$$

$$x_2+x_3=0.0900\text{mol}$$

$$K_{p,2}=K_{y,2}=\frac{y(H_2O)}{y(H_2)}=\frac{(x_2+x_3)/0.300\text{mol}}{(0.100\text{mol}-x_2-x_3)/0.300\text{mol}}=\frac{0.0900}{0.100-0.0900}=9.00$$

因反应③=反应②-反应①，所以

$$K_{p,3}^{\ominus}=K_{p,2}^{\ominus}/K_{p,1}^{\ominus}=9.00/0.0756=119$$

例17. 在1198 K及$p^{\ominus}$下，使CH_4与H_2混合气体通过含碳0.6%（质量分数）的钢屑，所得平衡混合气体含CH_4 0.64%，H_2 99.36%（体积分数）。求钢屑中碳的活度。已知：



$$C(\text{石墨})+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) \quad \Delta_rG_m^{\ominus}/J\cdot mol^{-1}=-90374+109.6T/K$$

解： CH_4与H_2混合气体通过含碳钢屑时发生题给反应，在1198K下

$$\Delta_rG_m^{\ominus}=(-90374+109.6\times1198)J\cdot mol^{-1}=40927J\cdot mol^{-1}$$

因压力不高，近似将气体视为理想气体，则达平衡后：

$$K_a^{\ominus}=\frac{p(CH_4)/p^{\ominus}}{a_c[p(H_2)/p^{\ominus}]^2}=\frac{0.0064p^{\ominus}/p^{\ominus}}{a_c(0.9936p^{\ominus}/p^{\ominus})^2}=\frac{0.0064}{0.9872a_c}$$

将$\Delta_rG_m^{\ominus}$及$K_a^{\ominus}$代入$\Delta_rG_m^{\ominus}=-RT\ln K_a^{\ominus}$式，得：

$$40927J\cdot mol^{-1}=-8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times1198K\times\ln(0.0064/0.9872a_c)$$

解得 $\quad a_c=0.395$

例18. 4.00 mol A在$p^{\ominus}$及298.15K下发生反应：A(g) $\rightleftharpoons$ 2B(g)，反应达平衡后，再在恒压下将系统加热至348.15K的平衡态，求加热过程的ΔU、ΔH、Q、W、ΔS、ΔA、ΔG。已知：

物质	$\Delta_fH_m^{\ominus}(298.15K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m^{\ominus}(298.15K)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$C_{p,m}^{\ominus}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
A(g)	9.16	304.2	77.28
B(g)	33.20	240.0	37.20

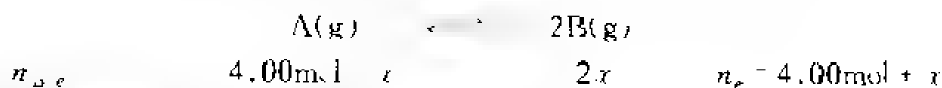
解： 在不同温度下反应所达到的平衡状态不同，所以首先要确定两温度下系统的平衡组成。在298.15K下达平衡时

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(298.15K)=[(2\times33.20-9.16)\times10^3-298.15\times(2\times240.0-304.2)]J\cdot mol^{-1}$$

$$= 4825\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_p^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{4825\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\text{K}}\right) = 0.1428$$

设达到平衡时消耗 A 的物质的量为 x，则



$$\text{A(g)} \rightleftharpoons 2\text{B(g)}$$

$$n_{B,e} \qquad 4.00\text{mol} - x \qquad 2x \qquad n_e = 4.00\text{mol} + x$$

因 $p = p^{\ominus}$，所以 $K_p^{\ominus} = K_y$，于是

$$K_{p,1}^{\ominus} = \frac{[2x/(4.00\text{mol}+x)]^2}{(4.00\text{mol}-x)/(4.00\text{mol}+x)} = 0.1428$$

$$x = 0.74\text{mol} \qquad n_{e,1} = 4.74\text{mol}$$

$$n_{A,1} = (4.00 - 0.74)\text{mol} = 3.26\text{mol}$$

$$n_{B,1} = 2\times 0.74\text{mol} = 1.48\text{mol}$$

$$p_{A,1} = y_{A,1}p = 3.26p^{\ominus}/4.74 = 68.78\text{kPa}$$

$$p_{B,1} = y_{B,1}p = 1.48p^{\ominus}/4.74 = 31.22\text{kPa}$$

在 348.15K 下达平衡时

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^{T}\Delta C_p \,\mathrm{d}T$$

$$= 57.24\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + \int_{298.15\text{K}}^{T}(-2.88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\mathrm{d}T$$

$$= (58.1\times 10^3 - 2.88T/\text{K})\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}\mathrm{d}T = \left(\frac{58.1\times 10^3}{RT^2} - \frac{2.88\text{K}^{-1}}{RT}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\mathrm{d}T$$

将上式积分得：

$$\ln\frac{K_{p,2}^{\ominus}}{K_{p,1}^{\ominus}} = \frac{58.1\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{2.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{R}\cdot\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln\frac{K_{p,2}^{\ominus}}{K_{p,1}^{\ominus}} = \frac{58.1\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{348.15\text{K}} - \frac{1}{298.15\text{K}}\right) - \frac{2.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\cdot\ln\frac{348.15\text{K}}{298.15\text{K}}$$

$$K_{p,2}^{\ominus} = 3.92$$

以 x' 表示 348.15K 下达平衡时消耗 A 的物质的量，则由

$$K_{p,2}^{\ominus} = \frac{[2x'/(4.00\text{mol}+x')]^2}{(4.00\text{mol}-x')/(4.00\text{mol}+x')} = 3.92$$

得

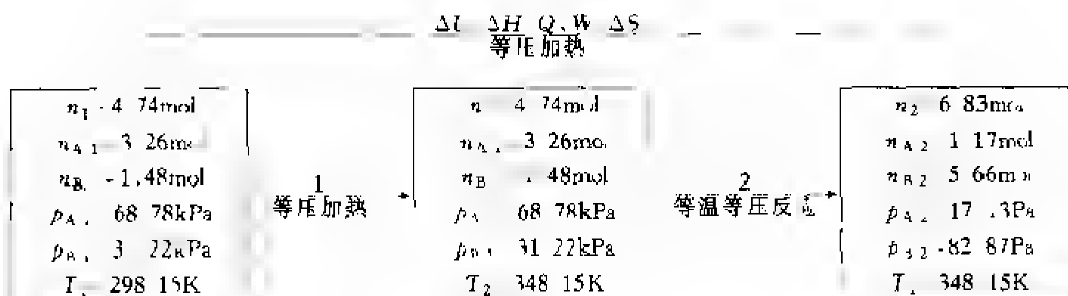
$$x' = 2.83\text{mol}, \quad n_{e,2} = 6.83\text{mol}$$

$$n_{A,2} = (4.00 - 2.83)\text{mol} = 1.17\text{mol}, \quad n_{B,2} = 2x' = 5.66\text{mol}$$

$$p_{A,2} = y_{A,2}p = 1.17p^{\ominus}/6.83 = 17.13\text{kPa}$$

$$p_{B,2} = y_{B,2}p = 5.66p^{\ominus}/6.83 = 82.87\text{kPa}$$

为求系统由 298.15K 升温到 348.15K 的状态函数变而设计的途径如下：



$\Delta H_1 = (n_{A,1}C_{p,m,A} + n_{B,1}C_{p,m,B})(T_2 - T_1)$

$= [(3.26 \times 77.28 + 1.48 \times 37.20) \times (348.15 - 298.15)]\text{J}$

$= 1.53 \times 10^4\text{J}$

$\Delta H_2 = \Delta_r H_m(T_2)(n_{A,1} - n_{A,2})$

$= [58.1 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - 2.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 348.15\text{K}] \times (3.26 - 1.17)\text{mol}$

$= 11.93 \times 10^4\text{J}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (1.53 \times 10^4 + 11.93 \times 10^4)\text{J} = 13.46 \times 10^4\text{J}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (n_2RT_2 - n_1RT_1)$

$= [13.46 \times 10^4 - (6.83 \times 348.15 - 4.74 \times 298.15) \times 8.314]\text{J}$

$= 12.66 \times 10^4\text{J}$

$Q = \Delta H = 13.46 \times 10^4\text{J}$

$W = -p(V_2 - V_1) = n_1RT_1 - n_2RT_2$

$= [(4.74 \times 298.15 - 6.83 \times 348.15) \times 8.314]\text{J}$

$= -8.02 \times 10^3\text{J}$

$S_1 = n_{A,1}[S_m^{\ominus}(A,298.15\text{K}) + R\ln(p^{\ominus}/p_{A,1})] + n_{B,1}[S_m^{\ominus}(B,298.15\text{K})$

$+ R\ln(p^{\ominus}/p_{B,1})]$

$= 3.26 \times [304.2 + 8.314\ln(100/68.78)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 1.48$

$\times [240.0 + 8.314\ln(100/31.22)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 1370.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$S_2 = n_{A,2}[S_m^{\ominus}(A,298.15\text{K}) + C_{p,m}(A)\ln(T_2/298.15\text{K}) + R\ln(p^{\ominus}/p_{A,2})]$

$+ n_{B,2}[S_m^{\ominus}(B,298.15\text{K}) + C_{p,m}(B)\ln(T_2/298.15\text{K}) + R\ln(p^{\ominus}/p_{B,2})]$

$= \{1.17 \times [304.2 + 77.28 \times \ln(348.15/298.15) + 8.314\ln(100/17.13)]$

$+ 5.66 \times [240.0 + 37.20 \times \ln(348.15/298.15) + 8.314\ln(100/82.87)]\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$= 1787.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta S = S_2 - S_1 = 1787.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 1370.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 416.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

$\Delta(TS) = T_2S_2 - T_1S_1 = (348.15 \times 1787.0)\text{J} - (298.15 \times 1370.5)\text{J} = 213.5\text{kJ}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = (126.6 - 213.5)\text{kJ} = -86.9\text{kJ}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = (134.6 - 213.5)\text{kJ} = -78.9\text{kJ}$

例 19. 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ 在 600K 和 $1p^{\ominus}$ 下达平衡，今把压力提高到 $50p^{\ominus}$，试问：

(1) 若各种气体为理想气体，平衡有无变化?

(2) 在 $50p^{\ominus}$ 下各种气体的逸度系数如下：

	$CO_2(1)$	$H_2(2)$	$CO(3)$	$H_2O(4)$
φ	1.09	1.10	1.23	0.77

提高压力时平衡向哪个方向移动?

(3) "$\sum_B \nu_B = 0$，压力对平衡无影响"这句话对什么条件才适用?

解: (1) 对理想气体而言，$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 只是温度的函数，压力变化对 $K_p^{\ominus}$ 无影响。又 $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p}$，当 $\sum_B \nu_B = 0$ 时，K_x 也不随压力变化而变化。所以对 $\sum_B \nu_B = 0$

的理想气体反应系统，压力对化学平衡位置无影响。

(2) $p = 1p^{\ominus}$ 时，$K_p^{\ominus} \approx K_f$

$p = 50p^{\ominus}$ 时，$K_f^{\ominus} = K_{\varphi}K_p = K_p \cdot \frac{\varphi_1\varphi_2}{\varphi_3\varphi_4} = K_p \times 1.22$

$$K_p = K_f \cdot K_{\varphi}^{-1} = 0.82K_f^{\ominus} < K_p^{\ominus}$$

温度不变，$K_f^{\ominus}$ 是定值，提高压力 $K_p^{\ominus}$ 比 K_p 小，即反应向生成 CO 的方向移动。

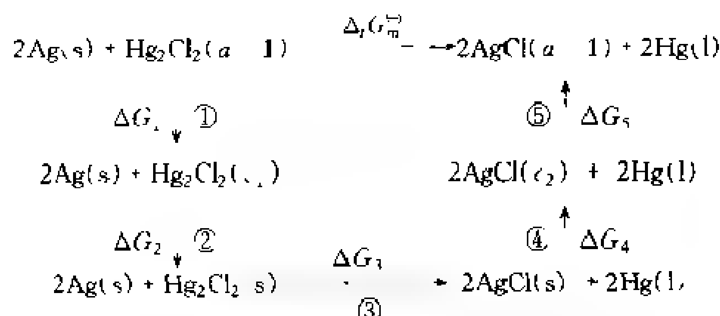
(3) 对非理想气体反应，压力对 $K_p^{\ominus}$ 有影响。因为 $K_f^{\ominus} = K_{\varphi}K_p$，$K_f$ 只是温度的函数，K_{φ} 随压力而变化，故 $K_p^{\ominus}$ 也要随压力而变。所以"$\sum_B \nu_B = 0$，压力对平衡无影响"这句话只对理想气体反应才适用

例 20. 298 K 时，$Hg_2Cl_2(s)$ 和 $AgCl(s)$ 的溶解度分别为 $6.5\times10^{-7}mol\cdot dm^{-3}$ (c_1) 和 $1.3\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3}$ (c_2)，各物质的标准摩尔生成吉布斯函数为：

	Ag(s)	$Hg_2Cl_2(s)$	AgCl(s)	Hg(l)
$\Delta_f G_m^{\ominus}/kJ\cdot mol^{-1}$	0	−210.46	109.62	0

求 298K、$1p^{\ominus}$ 下反应：$2Ag(s) + Hg_2Cl_2(aq) \rightleftharpoons 2AgCl(aq) + 2Hg(l)$ 的标准平衡常数。

解：设计如下过程：



Hg_2Cl_2 与 AgCl 的饱和溶液的浓度都很小，计算过程中可假设其活度等于浓度，所以

$$\Delta G_1 = \mu^{\ominus}(Hg_2Cl_2) + RT\ln(c_1/c^{\ominus}) - \mu^{\ominus}(Hg_2Cl_2) = RT\ln(c_1/c^{\ominus})$$

$$\Delta G_5 = 2\mu^{\ominus}(AgCl) - 2\mu^{\ominus}(AgCl) - 2RT\ln(c_2/c^{\ominus}) = -2RT\ln(c_2/c^{\ominus})$$

②、④过程为等温等压溶解平衡，故

$$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G_3 = [2\Delta_f G_m^{\ominus}(AgCl,s) + 2\Delta_f G_m^{\ominus}(Hg,l)] - [2\Delta_f G_m^{\ominus}(Ag,s) + \Delta_f G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,s)]$$
$$= [2\times(-109.62) - 1\times(-210.46)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$= -8.78kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta G_1 + \Delta G_3 + \Delta G_5$$
$$= RT\ln(c_1/c^{\ominus}) + \Delta G_3 - 2RT\ln(c_2/c^{\ominus})$$
$$= \Delta G_3 + RT\ln\left[\frac{c_1/c^{\ominus}}{(c_2/c^{\ominus})^2}\right]$$
$$= -8.78\times10^3 J\cdot mol^{-1} + 8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298.15K\times\ln\left[\frac{6.5\times10^{-7}}{(1.3\times10^{-5})^2}\right]$$
$$= -11.67kJ\cdot mol^{-1}$$

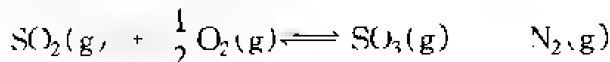
$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = \frac{11.67\times10^3 J\cdot mol^{-1}}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298K} = 4.710$$

$$K^{\ominus} = 9.00\times10^{-3}$$

例 21. 硫酸生产过程中 SO_2 的氧化反应为：$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$，若将组成为：7% SO_2、11% O_2、82% N_2 的混合气体在 440℃、$1p^\ominus$ 时送入装有矾催化剂的反应器，试求在等压绝热情况下 SO_2 的平衡转化率。

已知该反应 $\lg K_p^\ominus = \frac{4905.5K}{T} - 4.6455$，$\Delta_f H_m^\ominus(SO_2,g,298K) = -296.06kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus(SO_3,g,298K) = -395.18kJ\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(SO_2,g) = 47.44J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(O_2,g) = 31.63J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(SO_3,g) = 70.14J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}(N_2,g) = 30.21J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

解： 设以 100mol 原料气作为计算基准，SO_2 的平衡转化率为 α，则



$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad N_2(g)$$

$t=0$ 时，n_B/mol	7	11	0	82
$t=t_e$ 时，$n_{B,e}$/mol	$7(1-\alpha)$	$11-3.5\alpha$	7α	82

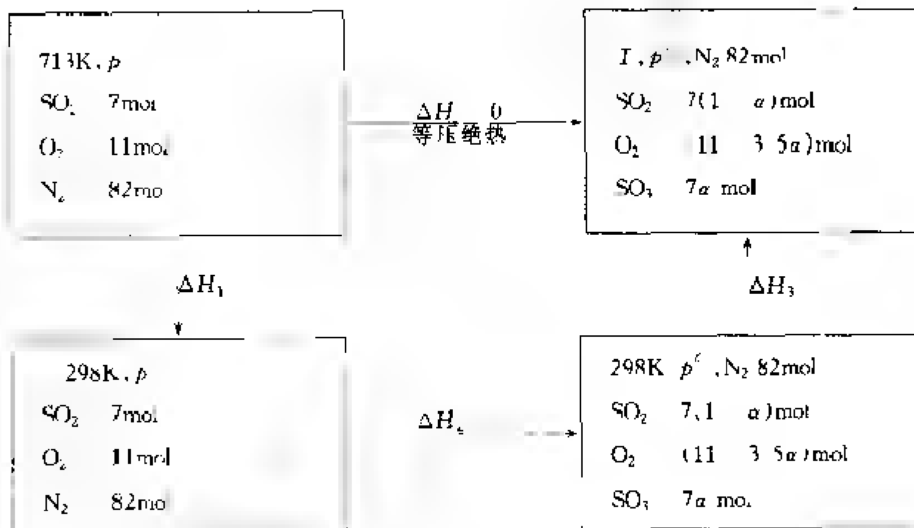
$$\sum_B n_{B,e}/\text{mol} = 7(1-\alpha) + (11-3.5\alpha) + 7\alpha + 82 = 100 - 3.5\alpha$$

$$K_p^\ominus = K_y(p/p^\ominus)^{\sum\nu_B} = K_y = \frac{\frac{7\alpha}{100-3.5\alpha}}{\left[\frac{7(1-\alpha)}{100-3.5\alpha}\right]\left[\frac{11-3.5\alpha}{100-3.5\alpha}\right]^{1/2}} = \frac{7\alpha(100-3.5\alpha)^{1/2}}{7(1-\alpha)(11-3.5\alpha)^{1/2}}$$

则
$$\lg\frac{7\alpha(100-3.5\alpha)^{1/2}}{7(1-\alpha)(11-3.5\alpha)^{1/2}} = \frac{4905.5K}{T} - 4.6455 \qquad ①$$

在等温情况下，只要知道 T，就可以求出该温度下的 α。但在绝热情况下，T 和 α 都不知道，因此一个方程不能求解，需要再建立一个 T 和 α 的关联方程。这个方程可以从等压绝热条件下的热量恒算中得到。

系统在等压下从始态绝热反应到终态，可设想经由下面三步完成：



$$\Delta H_1 = \sum_B\left[\int_{713K}^{298K} n_B C_{p,m}(B)dT\right] = -1.29\times10^3 kJ$$

$$\Delta H_2 = (-395.18 + 296.06)kJ\cdot mol^{-1}\times 7\alpha mol = -693.84\alpha kJ$$

$$\Delta H_3 = \sum_B\left[\int_{298K}^{T} n_B C_{p,m}(B)dT\right] = (T-298K)[7(1-\alpha)\times 47.44$$
$$+ (11-3.5\alpha)\times 31.63 + 7\alpha\times 70.14 + 82\times 30.21]J\cdot K^{-1}$$
$$= (T-298K)\times(3157-48.2\alpha)J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$= -1.29\times10^3\text{kJ} - 693.8\alpha\text{kJ} + (T - 298\text{K})(3157 + 48.2\alpha)\times10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$= 0$$

即 $$-2231 - 707.5\alpha + 3.157T/\text{K} + 0.0482\alpha T/\text{K} = 0 \quad ②$$

分别用①、②两式作图（即以 T 为横坐标，α 为纵坐标做两条曲线，曲线交点即为所要求的解），则得：

$$T\approx 885\text{K},\ \alpha\approx 65\%$$

2.4 习　　题

1、选择正确答案

(1) 一定温度下对理想气体反应 A + B ⇌ 2C，可用 Δ_rG_m 判断方向和限度的是________。

A. 任意压力和组成　　B. 总压力为 $p^\ominus$，$y_A = y_B = y_C = 1/3$

C. 总压力 $3p^\ominus$，$y_A = y_B = y_C$　　D. 总压力 $4p^\ominus$，$y_A = y_B = 1/4$，$y_C = 1/2$

(2) 分解反应 A (s) ⇌ B (g) + 2C (g) 的平衡常数与分解压 p 的关系为________。

A. $K_p^\ominus = 4(p/p^\ominus)^3$　　B. $K_p^\ominus = (p/p^\ominus)^2$

C. $K_p^\ominus = (4/27)(p/p^\ominus)^3$

(3) 三个反应及其平衡常数分别为：

① C (s) + O_2 (g) ⇌ CO_2 (g)，$K_{p,1}^\ominus$；

② CO (g) + 0.5O_2 (g) ⇌ CO_2 (g)，$K_{p,2}^\ominus$；

③ 2C (s) + O_2 (g) ⇌ 2CO (g)，$K_{p,3}^\ominus$，则________。

A. $K_{p,1}^\ominus = K_{p,2}^\ominus + 2K_{p,3}^\ominus$　　B. $K_{p,1}^\ominus = K_{p,2}^\ominus \cdot K_{p,3}^\ominus$

C. $K_{p,1}^\ominus = K_{p,2}^\ominus + K_{p,3}^\ominus/2$　　D. $K_{p,1}^\ominus = K_{p,2}^\ominus\,(K_{p,3}^\ominus)^{1/2}$

(4) 一定温度下，实际气体反应系统中不随系统组成及温度变化的量是________

A. $K_p^\ominus$　　B. Δ_rG_m　　C. μ_B　　D. $\Delta_rG_m^\ominus$

(5) 影响平衡状态的因素有________。

A. 系统组成　　B. 标准态选择　　C. 浓度标准　　D. γ_B

(6) 与实际气体反应的 $K_f^\ominus$ 无关的因素是________。

A. 标准态　　B. 温度　　C. 压力　　D. 平衡组成

(7) 373K 时，C_6H_6 (g) + 3H_2 (g) ⇌ C_6H_{12} (g) 的 $\Delta_rH_m^\ominus = -192\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，欲增加 C_6H_{12} 产量，应________。

A. 升温加压　　B. 升温减压　　C. 降温加压　　D. 降温减压

(8) NH_4HCO_3(s)的分解反应为：



$$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

现在两个容积相等的容器Ⅰ和Ⅱ中分别装有 NH_4HCO_3 (s) 10g 和 200g，若两系统均在 50℃ 下恒温并达平衡，则________。

A. $p_1 > p_2$　　B. $p_1 < p_2$　　C. $p_1 = p_2$　　D. A、B、C 均不对

(9) 将在 600K、$1p^\ominus$ 下达平衡的 CO(g) + H_2O(g) ⇌ CO_2(g) + H_2(g) 系统加压到 $50p^\ominus$，这时 $\gamma(CO_2) = 1.09$，$\gamma(H_2) = 1.10$，$\gamma(CO) = 1.23$，$\gamma(H_2O) = 0.77$，则平衡________

A. 不移动　B. 右移　C. 左移　D. 无法判断

(10) 温度为 T 时，某反应 $\Delta_r H_m<0$、$\Delta_r S_m>0$，则 ______

A $K_p^\ominus>1$，温度升高，$K_p^\ominus$ 增大　B $K_p^\ominus>1$，温度升高，$K_p^\ominus$ 减小

C. $K_p^\ominus<1$，温度升高，$K_p^\ominus$ 增大　D. $K_p^\ominus<1$，温度升高，$K_p^\ominus$ 减小

2. 判断正误

(1) 根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$，若反应有 $\Delta_r G_m^\ominus$，则一定有平衡常数。（　）

(2) 一定温度下，合成塔中进行的合成氨反应 $K_p^\ominus$ 为一定值。（　）

(3) 当某反应在 $1p^\ominus$ 下进行时，其 $\Delta_r G_m$ 即为 $\Delta_r G_m^\ominus$。（　）

(4) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$，而 $K^\ominus$ 是由平衡时系统的组成表示的，所以，$\Delta_r G_m^\ominus$ 表示平衡时产物与反应物的吉布斯函数之差。（　）

(5) 一定温度下某气相反应的 $J_p = 1$，则此反应必处于该温度下的标准态。（　）

(6) 等温等压下，若某反应的 $\Delta G<0$，表示反应物可转变成一定百分率的产物。（　）

(7) 反应 $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ 可以在气相中进行，也可以在 CCl_4 或 $CHCl_3$ 为溶剂的溶液中进行，则在同一温度下三种情况的平衡常数相同。（　）

(8) 等温等压下 $\Delta_r G_m>0$ 的反应一定不能进行。（　）

(9) "对 $\sum_B \nu_B = 0$ 的反应，压力对平衡没有影响"这句话并不对任何气体间的化学平衡都适用。（　）

(10) 等温等压无非体积功条件下，对 $\Delta_r G_m<0$ 的反应，$\Delta_r G_m$ 越小，反应趋势越大，反应速度越快。（　）

3. 填空

(1) 等温等压无非体积功条件下，化学反应 $2A+B \rightleftharpoons 3C$ 达平衡时，μ_A、μ_B、μ_C 间的关系应满足 ______。

(2) 298K 时 $CuSO_4\cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 3H_2O(s)$ 的 $K_p^\ominus = 10^{-12}$，则平衡时水蒸气的分压为 ______。

(3) 反应 $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$ 在温度 T 及总压 p 时的 $K_p^\ominus$ 为 304×10^{-3}，则此反应的 $K_c^\ominus$ 为 ______，K_y 为 ______。

(4) 对于稀溶液中的反应，平衡常数常可为 $K_c^\ominus$ 或 $K_b^\ominus$，它们与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 间的关系为 $\Delta_r G_m^\ominus = $ ______ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = $ ______，$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ ______，因为 ______。

(5) 一反应 $\Delta_r G_m^\ominus = a + bT$（$a$，$b$ 为常数），则 $\Delta_r H_m^\ominus = $ ______，$\Delta_r S_m^\ominus = $ ______。

(6) 298K 下，反应 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $K_p^\ominus = 142\times10^{-3}$，当系统中 NO_2 与 N_2O_4 的分压均为 $1p^\ominus$ 时，反应向 ______ 进行。

(7) 当化学反应 $T = $ ______ 时，其 $K_p = 1$。

(8) 某温度 T 下，①$A_2 + 0.5B_2 \rightleftharpoons A_2B$，$K_{a,1}^\ominus$；②$2A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2A_2B$，$K_{a,2}^\ominus$，则 $K_{a,1}^\ominus$ ______ $K_{a,2}^\ominus$，在其他条件相同的情况下，按①式计算的平衡转化率将 ______ 按②式计算的结果

(9) $A \rightleftharpoons B + C$，实验测得 300K 时，A 的解离度 40%，若等压将温度提高 10K，A 的

解离度为 41%，则该反应

(10) $2H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow 2H_2O(g)$ 的 K_p (298K) = 1.17×10^{80}, $\Delta_r H_m^{\ominus}$ = −483.64kJ·mol^{-1}，假设 $\Delta_r C_{p,m}$ = 0，则 $K_p(T)$ = 1.29×10^{10} 所对应的 T

4．回答问题

(1) 封闭系统的化学反应是否能进行到底？为什么？

(2) 对某一反应，当人为地改变反应物系统中各反应物及产物的标准态时，其 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 及 K_p 是否变化？

(3) 若要使产物达到最高浓度，各反应物的物质量应符合怎样比例？

(4) 逸度是真实气体的校正压力，那么真实气体的状态方程可否表示为 $fV = nRT$？

(5) $2NO(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 为放热反应，反应达平衡后，若①增大压力；②减少 NO_2 分压；③减少 NO 分压；④升高温度；⑤等温等压下加人局外气体；⑥等温等容下加人局外气体；⑦加入催化剂，平衡是否被破坏？如被破坏，平衡向何方移动？

(6) 反应 $CO_2(g)+C(s)\rightleftharpoons 2CO(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$(800K) 为正，说明什么问题？欲使反应正向进行可采取哪些措施？

5． 乙醇的物质的量分数为 0.207 的乙醇水溶液 $V_{C_2H_5OH}$ = 55.4×10^{-6} m^3·mol^{-1}，10.00mol 该溶液的体积为 2.55×10^{-4} m^3，试计算该溶液中水的偏摩尔体积。

6． 已知下列数据：

b_1/mol·kg^{-1}	V_1/dm^3·mol^{-1}	V_2/dm^3·mol^{-1}
0		0.01807
1	0.04488	0.01805
固体	0.04671	

表中下标 1 表示甘氨酸，下标 2 表示水，请计算：

(1) 将 1mol 甘氨酸固体溶于大量浓度为 1mol·kg^{-1} 的甘氨酸溶液中系统的体积改变多少？

(2) 1mol 甘氨酸固体溶于水配制成 1mol·kg^{-1} 的甘氨酸水溶液，系统的体积改变多少（水的摩尔质量为 18.015g·mol^{-1}）？

7． 已知下列数据：

物　质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$(298K)/kJ·mol^{-1}	$S_m^{\ominus}$(298K)/J·K^{-1}·mol^{-1}
$MgCO_3(s)$	−1096.21	65.69
$MgO(s)$	−601.24	26.94
$CO_2(g)$	−393.50	213.60

计算 298.2K 时 $MgCO_3$ 的分解压

8． 1173 K 时 $CO(g)+H_2O(g)\longrightarrow CO_2(g)+H_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ = −1674J·mol^{-1}。

(1) 若各气体均服从理想气体行为，并处于标准状态下，反应将向何方进行？

(2) 若在 $1p^{\ominus}$ 下，系统中含 $H_2O(g)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$ 及 $H_2(g)$ 的体积百分数分别为 40.0%、30.0%、10.0% 及 20.0%，反应向何方进行？最终组成怎样？

9． 310.2 K 下三磷酸腺苷发生水解反应：ATP $\rightleftharpoons$ ADP + P，若以同温、$1p^{\ominus}$ 下 C = $C^{\ominus}$ 的假想状态为标准态，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ = −31000J·mol^{-1}，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ = −21000J·mol^{-1}，假设溶液为理想稀溶液，请计算此反应的 $K_c^{\ominus}$ 及 298.2K 下该反应的 $K_c^{\ominus}$。

10. 已知下列数据：

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus(298K)$/kJ·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^\ominus(298K)$/kJ·mol^{-1}	$C_{p,m}$/J·K^{-1}·mol^{-1} = $a + bT$·K^{-1} + cT^2·K^{-2}		
			a	$10^3 b$	$10^6 c$
$NH_3(g)$	-46.19	-16.64	26.30	33.01	-3.03
$H_2(g)$	0	0	28.07	-0.83	2.01
$N_2(g)$	0	0	27.86	4.26	-

请导出合成氨反应：$3H_2 + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$的$\ln K_p^\ominus = f(T)$关系式，并算出$K_p^\ominus$(600K)及逆反应的$K_p^\ominus$(600K)。

11. 已知反应$A_2B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$的$\Delta_r G_m^\ominus$与$T$的关系为：

$$\Delta_r G_m^\ominus = 8000R\cdot K - 10RT\ln(T/K) + 55RT$$

请计算1000K下反应的$\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$、$K_p^\ominus$及1000K、$1p^\ominus$下A_2B_2的平衡转化率。

12. 298.2 K下将固体化合物A放于抽空容器中发生分解反应：$A(s) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$，实验测得系统达平衡时的压力为$0.658p^\ominus$。假设气体为理想气体，请计算：

(1) 该反应的平衡常数$K_p^\ominus$；

(2) 如同温下只有B和C气体，且已知B的压力为$0.131p^\ominus$，欲在等容下保证系统中无固体形成，C的压力应如何控制？

13. 329 K时100g水中能溶解3.31g对羟基苯甲酸，353K时，溶解13.43g，计算333K时，100g水中可溶解多少克对羟基苯甲酸？

14. 已知反应：$4\,Na(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Na_2O(s)$　①

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus/J\cdot mol^{-1} = -1276222 + 890.6T/K - 32.34(T/K)\ln(T/K)$$

$$4Cr(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Cr_2O_3(s)$$　②

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus/J\cdot mol^{-1} = -2273538 + 922.81T/K - 56(T/K)\ln(T/K)$$

问$1p^\ominus$下欲用Na(g)还原Cr_2O_3，温度应如何控制？

15. 300 K、$2p^\ominus$下，5.00molA(g)与10.00molB(g)通过催化剂发生反应：



$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons AB_2(g)$$

实验测得达平衡时有50%的B(g)发生了反应。假设气体均为理想气体，请计算：

(1) 该反应的$K_p^\ominus$、K_p、$K_c^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$；

(2) 在一个体积为40.0dm^3的真实容器中，放入2.00molAB_2(g)，平衡时系统的总压。



16. 反应$C_6H_5C_2H_5(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_{11}C_2H_5(g)$的平衡常数与温度的关系为：

$$\lg K_p^\ominus = \frac{9620}{T/K} - 18.04$$

设最初混合物组成为40%乙苯，50%氢气和10%乙基环己烷（均为体积分数），求在此温度下反应能进行的最高温度

17. 已知反应：$NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$的分解压与温度的关系为：

$$\lg P/kPa = -\frac{3345}{T/K} + 10.95$$

(1) 求平衡常数K_p与T的关系，

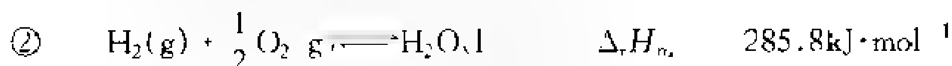
(2) 求反应的$\Delta_r H_m$和$\Delta_r S_m$；

(3) 求 101325Pa 下 $NaHCO_3$ 的分解温度

18. 已知298 K 下



① $H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$　　$E^\ominus = 0.926V$



② $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$　　$\Delta_r H_m = -285.8kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2(g)$、$O_2(g)$、$H_2O(l)$、$Hg(l)$、$HgO(s)$ 的标准熵分别为 $130.6J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$、$205.0J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$、$69.9J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$、$77.4J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$、$70.3J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。试求：

(1) HgO 的分解压；

(2) 1molHgO (s) 分解的反应热；

(3) 假定反应热与温度无关，确定 HgO (s) 在空气中能稳定存在的最高温度。设空气压力为 101.3kPa，含氧 21.0%

19. 1000 K 下反应：$C(s) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 19397J \cdot mol^{-1}$。现有含 10% CH_4、80% H_2、10% N_2 (体积分数) 的气体与碳反应，试问：

(1) 1000K、101325Pa 下，甲烷能否形成?

(2) 在 (1) 的条件下，压力需加到多少，才能使合成甲烷的反应得以进行?

20. 已知反应：$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ 的有关热力学数据如下：

物　质	$CO(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	−110.54	0	201.17
$S_m^\ominus(298K)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	197.9	131.5	237.7

今找到一种催化剂可以使反应进行得很快。在 $n(CO):n(H_2)=1:2$ 时，使两反应物各有10%反应掉，试估计所需压力。假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变，气体可视为理想气体。

21. 写出反应：$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(aq) + H_2O(l)$ 的标准平衡常数表达式，并计算其值。已知数据如下：

物　质	$CO_2(g)$	$NH_3(g)$	$H_2O(l)$	$CO(NH_2)_2(b=1mol/kg)$
$\Delta_f G_m^\ominus(298K)/kJ \cdot mol^{-1}$	−394.38	16.64	237.19	203.84

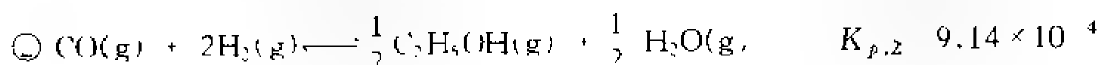
22. 反应① $2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s) + Br_2(g)$ 在 487K 下达平衡时，$Br_2(g)$ 的压力为 $0.046\ p^\ominus$。现有 10L 容器，其中装有过量 $CuBr_2(s)$，并加入 $0.1molI_2(g)$，由于产生反应② $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$，使系统在 487K 下平衡时，总压为 $0.746\ p^\ominus$，求 487K 下反应②的标准平衡常数。

23. 340℃ 下 $NH_4Cl(s)$ 及 $NH_4I(s)$ 均可分解。如将 $NH_4Cl(s)$ 单独放入抽容器中，平衡时压力为 104.67kPa；如将 $NH_4I(s)$ 单独放入抽容器中，平衡时压力为 18.85kPa，求两种纯固体同时存在，加热到 340℃，当上述两反应都达到平衡时的系统的总压。设 HI(g) 不分解，两个盐类不形成固态溶液

24. 将 $n(CO):n(H_2)=1:2$ 的混合气体在 500℃ 和 2.53×10^4kPa 下通过催化剂，可发生以下反应：



① $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$　　$K_{p,1} = 3.61 \times 10^{-6}$



② $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}C_2H_5OH(g) + \frac{1}{2}H_2O(g)$　　$K_{p,2} = 9.14 \times 10^{-4}$

试问平衡时产物比例为若干?

25. 25℃、100kPa下含有痕量$CO_2(g)$的$N_2(g)$缓慢通过悬浮石灰水溶液，假设系统是理想的，计算达平衡时$N_2(g)$中$CO_2(g)$的分压。已知$Ca(OH)_2$的溶解度0.0211mol·dm^{-3}，$CaCO_3$的溶度积为8.7×10^{-9}，水的电离常数为1.0×10^{-14}，$CO_2(g)$、$H_2O(l)$、CO_3^{2-}及H^+的标准生成吉布斯函数分别为-394.38kJ·mol^{-1}、-237.23kJ·mol^{-1}、-528.85J·mol^{-1}和0。

26. 已知反应：


1. $NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$，$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}/J\cdot mol^{-1} = 171500 - 476.4T/K$


2. $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$，$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}/J\cdot mol^{-1} = 129076 - 334.2T/K$

有人提出25℃时将$NH_4HCO_3(s)$与$NaHCO_3(s)$放在同一密闭容器中，以抑制NH_4HCO_3分解，请通过计算说明此法是否可行。

27. 在100℃下，反应：$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$的$K_p^{\ominus} = 8\times10^{-9}$，$\Delta_r S_m^{\ominus} = 125.5$J·K^{-1}·mol^{-1}，计算：

(1) 100℃总压为$2p^{\ominus}$时$COCl_2$的离解率；

(2) 100℃下上述反应的$\Delta_r H_m^{\ominus}$；

(3) 总压为$2p^{\ominus}$，$COCl_2$解离度为0.1%时之温度。设$\Delta C_p = 0$。

28. 已知25℃时，反应：



$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(l) + CO(NH_2)_2 \quad (b/b^{\ominus} = 1)$$

中各物质的标准摩尔生成吉布斯函数分别为：$\Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2, g) = -394384$J·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, g) = -16636$J·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, l) = -237191$J·mol^{-1}，$\Delta_f G_m^{\ominus}[CO(NH_2)_2, b/b^{\ominus} = 1] = -203844$J·mol^{-1}，试求该反应的$K^{\ominus}$(298K)。

29. 实验测出组成为$n(N_2):n(H_2) = 1:3$的混合气在723K及$600p^{\ominus}$下平衡时含NH_3 53.6%（摩尔百分数），假定在该条件下N_2、H_2、NH_3的逸度系数分别为1.35、1.19、0.85。计算723K时合成氨反应的平衡常数$K_f^{\ominus}$及标准吉布斯函数变。

30. 已知298.15 K、右旋葡萄糖α型及β型在80%乙醇溶液中的溶解度分别为20g·dm^{-3}和49g·dm^{-3}，它们的无水固体在298.15K时的标准摩尔生成吉布斯函数分别为-906.36kJ·mol^{-1}和-904.68kJ·mol^{-1}，求该温度下右旋葡萄糖α型与β型相互转化的平衡常数。

31. 298 K、$10p^{\ominus}$下将物质的量之比为1:1的乙醇与水蒸气的混合气体通过一高效催化剂，发生以下反应：$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$，计算乙醇的最大产率。已知$C_2H_4(g)$、$H_2O(g)$及$C_2H_5OH(g)$的$\Delta_f G_m^{\ominus}$(298K)分别为68178J·mol^{-1}、-228597J·mol^{-1}和-168600J·mol^{-1}，平衡时其逸度因子分别为0.98、0.80、0.70。

32. 用H_2与HCl混合气体氯化Mg-Al液相合金，生成液相$MgCl_2$，以除去Mg。试计算800℃时与$p(H_2) = 1p^{\ominus}$，$p(HCl) = 10^{-5}p^{\ominus}$平衡的Mg-Al液相合中Mg的活度。已知①$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$ $\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}(T)/J\cdot mol^{-1} = -182200 + 3.60(T/K)\ln(T/K) - 43.68T/K$ ②$Mg(l) + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2(l)$ $\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}(T)/J\cdot mol^{-1} = -605000 + 125.4T/K$。

33. 将$N_2(g)$与$H_2(g)$按物质的量之比为1:3进行混合，在673K，$1p^{\ominus}$下平衡混合物中$NH_3(g)$的物质的量分数为0.0385，若反应的压力增至$50p^{\ominus}$，平衡混合气中氨的物质的量分数为多少？假设为理想气体。

34. 在1273 K时，将4.4g$CO_2(g)$放入内装过量碳的1.0dm^{3}的容器中，达成下列平衡：


$CO_2(g)+C(s)\rightleftharpoons 2CO(g)$

(1) 平衡系统中气相平均分子量为 36，求平衡压力和 $K_p^{\ominus}$。

(2) 加入惰性气体至总压为原来的两倍，平衡时气相组成如何？

(3) 把 (2) 的系统放入 $2.0dm^3$ 的容器中，平衡是否移动或向何方移动？

(4) 若在 $1.0dm^3$ 的容器中放入 1.2gC(s)，需通入多少 CO_2 才能使达平衡时只有痕迹量的碳存在？

35. 已知310 K 时反应 $2A(g)\rightleftharpoons B(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-2000J\cdot mol^{-1}$，问：

(1) 同温 $1p^{\ominus}$ 下，将 A、B 按物质的量之比为 1:1 进行混合，反应方向如何？

(2) 欲使上述反应向相反方向进行，在其他条件不变时

① 改变压力，压力应控制在什么范围？

② 改变温度，温度应控制在什么范围？

③ 改变浓度，浓度应控制在什么范围？(浓度以物质的量分数表示)

36. 已知在1000 K 及 $1p^{\ominus}$ 下，1mol $SO_2(g)$ 与 0.5mol $O_2(g)$ 进行反应，达到平衡时，有 0.46mol $SO_3(g)$ 生成，求在定容下向上述平衡系统中加入 $O_2(g)$，使平衡时的总压为 $2p^{\ominus}$ 时，$SO_3(g)$ 的物质的量应是多少？

2.5 参考答案

1. (1) C (2) C (3) D (4) D (5) A (6) C (7) C (8) C (9) C (10) B

2. (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) + (10) −

3. (1) $2\mu_A+\mu_B=3\mu_C$ (2) 10Pa (3) $304\times10^2\ (RT)^{-1}$，$304\times10^2 p^{-1}$ (4) $-RT\ln K_c$；$-RT\ln K_b^{\ominus}$；不同；因为选用的标准态不同 (5) a，b (6) 左 (7) $\Delta H^{\ominus}$、$\Delta S^{\ominus}$ (8) 大于；等于 (9) 为吸热反应 (10) 1020K

4. (1) 不能进行到底。这可以反应 A ⇌ B 为例讨论。以 1mol A 为基准，并以 α 表示 t 时刻 A 的转化率，则 t 时，$x_A=1-\alpha$，$x_B=\alpha$。系统 $G_m=x_A\mu_A+x_B\mu_B=(1-\alpha)[\mu_A^{\ominus}+RT\ln(1-\alpha)]+\alpha[\mu_B^{\ominus}+RT\ln\alpha]$，$\Delta_r G_m=(\partial G_m/\partial\alpha)_{T,p}=(\mu_B^{\ominus}-\mu_A^{\ominus})+RT\ln[\alpha/(1-\alpha)]=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln[\alpha/(1-\alpha)]$，$\Delta_r G_m=0$ 时，$\alpha=[e^{-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT}]/[1+e^{-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT}]$，因 $e^{-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT}>0$，故 $\alpha<1$，反应不能进行到底。

(2) 人为改变标准态时，$\mu_B^{\ominus}$ 必然随之而变，故 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B\nu_B\mu_B^{\ominus}$ 也将变化，因而 $K_p^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)$ 也变。但无论如何选择标准态，只要状态一定，μ_B 就一定，故 $\Delta_r G_m=\sum_B\nu_B\mu_B$ 也确定。

(3) 按计量方程中的计量系数比配料。

(4) 不可以。因为从逸度定义可知，逸度不是修正理想气体状态方程的。

(5) ①平衡向右移动；②平衡向右移动；③平衡向左移动；④平衡向左移动；⑤平衡向左移动；⑥平衡不移动；⑦平衡不移动。

(6) $\Delta_r G_m^{\ominus}$ (800K) >0 说明：①800K 下 $K_p^{\ominus}<1$；②800K 时，如各组分均处于标准状态下，反应不能正向进行。根据现有的已知条件，欲使反应正向进行可考虑采取以下措施：a 降低系统压力；b 等压下向系统内加入惰性气体；c 等容下不断向系统内通CO(g)或将生成的 CO_2 取走。

5. 分别以下标1，2表示乙醇和水。此溶液中 $n_1=n_{\text{乙}}=2.07$mol；$n_2=n_{\text{水}}=7.93$mol。根据偏摩尔量集合公式 $V=n_1V_1+n_2V_2$，所以 $V_2=(V-n_1V_1)/n_2=17.7\times10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$

6. (1) $V_{\text{始}}=n_1V_1+n_2V_2+V_{m}$；$V_{\text{终}}=(n_1+1)V_1+n_2V_2$，则 $\Delta V=V_{\text{终}}-V_{\text{始}}=V_1-V_{m,1}=(0.0448-0.04671)dm^3=-1.83\times10^{-3}dm^3$

(2) 根据题意 $n_1=1$mol，$n_2=m_2/M_2=1000g/18.015g\cdot mol^{-1}=55.51$mol，$V_{\text{始}}=n_1V_{m,1}+n_2V_{m,2}$；$V_{\text{终}}=n_1V_1+n_2V_2$，所以 $\Delta V=V_{\text{终}}-V_{\text{始}}=(n_1V_1+n_2V_2)-(n_1V_{m,1}+n_2V_{m,2})=(0.04488+55.51\times$ [illegible]

0.01805 0.04671 55.51 × 0.01087 dm³ 2.94 × 10⁻³dm³

7. $MgCO_3(s)$ ⇌ $MgO(s)+CO_2(g)$，$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = 49.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$K_p^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m/RT)=2\times10^{-9}$；$K_p = K_p^{\ominus}\cdot(p^{\ominus})^{\sum\nu_B} = 2\times10^{-9}\times100\times10^3\text{Pa}=2\times10^{-4}\text{Pa}$；因 $K_p = p(CO_2)$，所以298.2K时 $MgCO_3$ 的分解压为 $2\times10^{-4}\text{Pa}$。

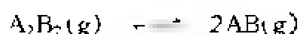
8. (1) $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} = 1674\text{J}>0$，故反应逆向进行

(2) $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\dfrac{[p(CO_2)/p^{\ominus}][p(H_2)/p^{\ominus}]}{[p(CO)/p^{\ominus}][p(H_2O)/p^{\ominus}]} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\dfrac{y(CO_2)\cdot y(H_2)}{y(CO)\cdot y(H_2O)} = -158\times10^2\text{J}$ <0，反应正向进行，由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$ 可求得 $K_p^{\ominus}=0.8424$，以1mol混合气体为基准，并设平衡后 CO_2 增加 n，则 $\dfrac{(0.100\text{mol}+n)(0.200\text{mol}+n)}{(0.300\text{mol}-n)(0.400\text{mol}-n)}=0.8424$，解得 $n=0.0897\text{mol}$，故平衡系统组成为 $n(CO_2)=0.19\text{mol}$，$n(H_2)=0.29\text{mol}$，$n(H_2O)=0.31\text{mol}$，$n(CO)=0.21\text{mol}$

9. 由 $\Delta_r G_m^{\ominus}(310.2\text{K}) = -RT\ln K_c^{\ominus}(310.2\text{K})$ 解得 $K_c^{\ominus}(310.2\text{K})=1.67\times10^5$；再由 $\ln\dfrac{K_c^{\ominus}(T_2)}{K_c^{\ominus}(T_1)} = \dfrac{\Delta_r H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$ 解得 $K_c(298.2\text{K}) = 2.27\times10^5$。

10. $\Delta_r H_m(298\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B) = -92.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) = \sum_B\nu_B\Delta_f G_m = -33.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\ln K_p^{\ominus}(298\text{K}) = -\Delta_r G_m(298\text{K})/RT = 13.43$；将 $\Delta_r H_m(298\text{K})$，$T=298\text{K}$ 及 $\Delta a,\Delta b,\Delta c$ 代入 $\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_0 + \Delta aT + \Delta bT^2/2 + \Delta cT^3/3$，得 $\Delta_r H_0 = -77.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，将 $K_p^{\ominus}(298\text{K})$、$\Delta_r H_0$、$\Delta a,\Delta b,\Delta c$ 代入 $\ln K_p^{\ominus}(T) = -\dfrac{\Delta_r H_0}{RT} + \dfrac{\Delta a}{R}\ln T + \dfrac{1}{2R}\Delta bT + \dfrac{1}{6R}\Delta cT^2 + I$，得 $I=-21.82$，故 $\ln K_p^{\ominus}(T) = 9310/(T\cdot\text{K}^{-1}) - 7.61\ln(T\cdot\text{K}^{-1}) + 3.87\times10^{-3}T/\text{K} - 2.41\times10^{-7}T^2\cdot\text{K}^{-2} + 21.82$；将 $T=600\text{K}$ 代入上式得 $K_p^{\ominus}(600\text{K}) = 1.96\times10^{-3}$；$K_p^{\ominus\prime}(600\text{K}) = 1/K_p^{\ominus}(600\text{K}) = 510$

11. $\Delta_r G_m^{\ominus} = -183.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m^{\ominus} = -(\partial\Delta_r G_m^{\ominus}/\partial T)_p = 10R\ln(T\cdot\text{K}^{-1}) + 45R = 200.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$；$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + T\Delta_r S_m = 16.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；由 $\Delta_r G_m = -RT\ln K_p^{\ominus}$ 解得 $K_p^{\ominus} = 3.87\times10^9$。以1mol反应物为基准，设平衡转化率为 α，则



$$A_2B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$$

$n_{e,B}$/mol $\qquad 1-\alpha \qquad 2\alpha \qquad n_e=(1+\alpha)\text{mol}$

$K_p^{\ominus} = K_y(p/p^{\ominus})^{\sum\nu_B} = K_y = \dfrac{[2\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)} = 3.87\times10^9$，解得 $\alpha=1$，说明 A_2B_2 完全分解。

12. (1) 根据题意，反应达平衡时 $p_B = p_C = p/2 = 0.658p^{\ominus}/2$，$K_p^{\ominus} = (p_B/p^{\ominus})(p_C/p^{\ominus}) = 0.108$；(2) $\Delta_r G_m = RT\ln J_p/K_p = RT\ln[(p_C/p^{\ominus})(p_B/p^{\ominus})/K_p^{\ominus}]$，要使系统中无固体物形成，必须 $\Delta_r G_m>0$，解得 $p_c<0.824p$

13. 溶解度与溶解平衡的平衡常数成正比，以 m 表示333K时对羟基苯甲酸在水中的溶解度，应用范特霍夫等压方程，得 $\ln\dfrac{13.43\text{g}}{3.13\text{g}} = \dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{329\text{K}}-\dfrac{1}{353\text{K}}\right)$…①$\ln\dfrac{m}{3.13\text{g}} = \dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{329\text{K}}-\dfrac{1}{333\text{K}}\right)$…②，联立①②解得 $m=4.24\text{g}$。

14. [3×① − ②]/2 得反应③$Cr_2O_3(s)+6Na(g) \rightleftharpoons 2Cr(s)+3Na_2O(s)$，故 $\Delta_r G_{m,3}^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = (3\Delta_r G_{m,1}^{\ominus} - \Delta_r G_{m,2}^{\ominus})/2/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -777564 + 874.50T/\text{K} - 20.51(T/\text{K})\ln(T/\text{K})$，要使反应发生必须 $\Delta_r G_m<0$，即 $T<1063\text{K}$。

15. (1) 根据题意



$$A(g) \quad + \quad 2B(g) \quad \rightleftharpoons \quad AB_2(g)$$

$n_{e,B}$/mol $\quad 5.00(1-0.50)=2.50 \quad 10.00(1-0.50)=5.00 \quad 2.50 \quad n_e=10.00\text{mol}$

$K_y = y_{AB_2}/(y_A\cdot y_B^2) = 4.00$，$K_p^{\ominus} = K_y(p_e/p^{\ominus})^{\sum\nu_B}$，$K_c^{\ominus} = K_p^{\ominus}(RT/p^{\ominus})^{\sum\nu_B} = 622$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(300\text{K}) = -RT\ln K_p^{\ominus}$ 0…

(2) A(g) + 2B(g) ⟶ AB_2(g)

$t=0$ 时，n_T 0 0 2.00mol

$t=t_e$ 时，n_B x $2x$ 2.00mol $-x$ $n_t=2\times(1.00\text{mol}+x)$

设平衡总压为 p，则：$K_p = \dfrac{2.00\text{mol}-x}{4x^3}\cdot\left[\dfrac{p}{p}\times\dfrac{2\times(1.00\text{mol}+x)}{p}\right]^2 = 1$ ①，由理想气体状态方程得：$p\times40\times10^{-3}\text{m}^3 = 2\times(1.00\text{mol}+x)\times8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times300\text{K}$ ……②，②代入①整理得 $1.56x^3+x-2=0$，用牛顿法，设 $x_0=1.00\text{mol}$，经七次逼近可得近似解 $x=0.89\text{mol}$。

16. $\Delta_r G_m = RT\lg(J/K)$，要使反应进行必须 $\lg J<\lg K$，解得 $T<525\text{K}$

17. (1) 分解压力 $p=p(H_2O,g)+p(CO_2,g)$，根据计量方程 $p(H_2O,g)=p(CO_2,g)=p/2$ 因此 $K_p^{\ominus}=[p(H_2O)/p^{\ominus}][p(CO_2)/p^{\ominus}]=(p/2p^{\ominus})^2$，$\lg K_p=2\lg(p/\text{kPa})-2\lg(2p^{\ominus}/\text{kPa})=-6690\text{K}/T+17.29$ (2) 将该式与 $-RT\ln K_p^{\ominus}=\Delta_r G_m=\Delta_r H_m-T\Delta_r S_m$ 比较得 $\Delta_r H_m=1.281\times10^5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$；$\Delta_r S_m^{\ominus}=331.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3) 将 $p=101325\text{Pa}$ 代入 $\lg p$–T 关系式，即可求得分解温度 $T=374.0\text{K}$。

18. (1) 电池反应为① $H_2(g)+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$，$\Delta_r G_m=-zEF=-178.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}=\Delta_r H_{m,2}-T\Delta_r S_{m,2}=-237.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，由①–②得，$HgO(s)\rightleftharpoons Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)$，故其 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r G_{m,1}-\Delta_r G_{m,2}=58.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，再由 $\Delta_r G_m=-RT\ln K_p^{\ominus}=-RT\ln[p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}$ 得 HgO 分解压 $p(O_2)=3.2\times10^{-16}\text{Pa}$ (2) $\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m=91.21\text{kJ}$ (3) 空气中氧的分压为 21273Pa，欲使 HgO 分解，必须使 O_2 的平衡分压超过 21273Pa。设此时温度为 T，则由 $\ln\dfrac{K_p^{\ominus}(T)}{K_p^{\ominus}(298\text{K})}=\ln\dfrac{p^{1/2}(O_2)(T)}{p^{1/2}(O_2)(298\text{K})}=\dfrac{1}{2}\ln\dfrac{p(O_2)(T)}{p(O_2)(298\text{K})}=\dfrac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{298\text{K}}\right)$ 解得 $T=781\text{K}$。

19. (1) $\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_p=3.855\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}>0$，故反应不能自动进行。(2) $J_p=[y(CH_4)p/p^{\ominus}]/[y(H_2)p/p^{\ominus}]^2$，要使合成甲烷的反应得以进行，必须 $\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln J_p^{\ominus}<0$，解得 $p>161.1\text{kPa}$。

20. $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度变，说明 $\Delta C_p=0$，故 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 也不随温度变化。$\Delta_r H_m^{\ominus}=\sum_B\nu_B\Delta_f H_m^{\ominus}(B)=-90.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m=\sum_B\nu_B S_m(B)=-221.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(773\text{K})=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m=80357.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，由 $\ln K_p^{\ominus}=-\Delta_r G_m/RT$ 解得 $K=3.713\times10^{-6}$。据题意，平衡时 $n(CO)=0.9\text{mol}$，$n(H_2)=1.8\text{mol}$，$n(CH_3OH)=0.1\text{mol}$，由 $K_p=K_y(p/p^{\ominus})^{\sum\nu_B}$ 求得 $p=2.725\times10^7\text{Pa}$。

21. $K^{\ominus}=\dfrac{b[CO(NH_2)_2]/b^{\ominus}}{[p(CO_2)/p^{\ominus}][p(NH_3)/p^{\ominus}]^2}=\exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right)=220.6$。

22. 由于过量 $CuBr_2$ 存在，同时平衡系统中的 Br_2 的量不变，其量可由加 I_2 以前的压力、体积求得 $n(Br_2)=pV/RT=0.01136\text{mol}$。设加 $I_2(g)$ 后达平衡时消耗 I_2 的物质的量为 x，则平衡时的 $n(I_2)=0.1\text{mol}-x$，$n(BrI)=2x$，物质的总量 $n=n(Br_2)+n(I_2)+n(BrI)=0.01136\text{mol}+x$，由 $pV=nRT$ 得 $x=0.0712\text{mol}$，$K_{p,2}=K_{n,2}=61.98$

23. 系统存在同时平衡① $NH_4Cl(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$；② $NH_4I(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+HI(g)$，其平衡常数可由单独分解达平衡的压力求得：$K_{p,1}=(p_1/p^{\ominus})^2/4$，$K_{p,2}=(p_2/p^{\ominus})^2/4$。设达同时平衡时 HCl 及 HI 的平衡分压分别为 xPa，yPa，则 NH_3 的分压为 $(x+y)$Pa，故 $K_{p,1}^{\ominus}=x(x+y)\text{Pa}^2/(p^{\ominus})^2=(p_1/p^{\ominus})^2/4$，$K_{p,2}=y(x+y)\text{Pa}^2/(p^{\ominus})^2=(p_2/p^{\ominus})^2/4$，两式联立，解得 $p=2(x+y)\text{Pa}=106.3\text{kPa}$。

24. 设平衡时生成 CH_3OH 的物质的量为 x，C_2H_5OH 和 H_2O 的物质的量为 y，列出平衡常数式，两式相除得 $x/y=K_{p,1}/K_{p,2}=1/253$。

25. 系统中同时存在四个平衡① $CO_2(g)+H_2O(l)\rightleftharpoons2H^++CO_3^{2-}$；② $Ca(OH)_2(s)\rightleftharpoons Ca^{2+}+2OH^-$；③ $H_2O(l)\rightleftharpoons H^++OH^-$；④ $CaCO_3\rightleftharpoons Ca^{2+}+CO_3^{2-}$，$\Delta_r G_m=\sum_B\nu_B\Delta_f G_m(B)=102.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$K_1=9.75\times10^{-19}$。由②得 $c_{Ca^{2+}}(c_{OH^-}/c^{\ominus})^2=3.75\times10^{-5}$；由③得 $(c_{H^+}/c^{\ominus})(c_{OH^-}/c^{\ominus})=10^{-14}$，由④得

$(c_{H^+}/c^{\ominus})(c_{CO_3^{2-}}/c^{\ominus}) = 8.7\times10^{-9}$，将它们代入 $K_1^{\ominus} = (c_{H^+}/c^{\ominus})^2(c_{CO_3^{2-}}/c^{\ominus})/[p(CO_2)/p^{\ominus}] = 9.75\times10^{-9}$，可解得 $p(CO_2) = 2.4\times10^{-5}$Pa

26. 由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_{p,1}^{\ominus} = -RT\ln[p_1(NH_3)/p^{\ominus}]^3$ 解得 NH_4HCO_3 单独存在达平衡时 $p_1(NH_3) = 1881$Pa ②－①得 NH_4HCO_3 与 $NaHCO_3$ 共同存在时反应③ $NH_4HCO_3(s) + Na_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2NaHCO_3(s) + NH_3(g)$，$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} = -RT\ln K_{p,3}^{\ominus}$，即 $\Delta_r G_{m,2}^{\ominus} - \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} = -RT\ln[p_2(NH_3)/p^{\ominus}]$，解得 $p_2(NH_3) = 99298\text{Pa} > p_1(NH_3)$ 说明加入 $NaHCO_3$ 后 NH_4HCO_3 分解得更多

27. (1) 以 1mol 反应物为基准，



$$COCl_2(g) \longrightarrow CO(g) + Cl_2(g)$$

$t=0$ 时，n_B/mol　　1　　0　　0

$t=t_e$ 时，$n_{e,B}$/mol　　$1-\alpha$　　α　　α　　$n_e = \sum_B n_B = (1+\alpha)$mol

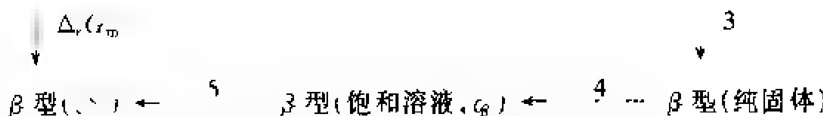
$K_p^{\ominus} = K_n\left(\frac{p}{n_e p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\frac{2p}{(1+\alpha)p^{\ominus}} = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha^2}$，$K_p^{\ominus} - K_p^{\ominus}\alpha^2 = 2\alpha^2$，$\alpha = \left(\frac{K_p^{\ominus}}{K_p^{\ominus}+2}\right)^{1/2} \approx 6.325\times10^{-5}$。(2) $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus} = 57840\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + T\Delta_r S_m^{\ominus} = 104.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。(3) $K_p^{\ominus}(T) = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha^2} = 2\times10^{-6}$，$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T)}{K_p^{\ominus}(T_1)} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)$，即 $\ln\frac{2\times10^{-6}}{8\times10^{-9}} = \frac{104.7\times10^3 \text{J}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373\text{K}}-\frac{1}{T}\right)$，解得 $T = 446$K。

28. 对于复相反应 $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$ 同样为平衡条件，$\mu(CO_2) \xlongequal{低压} \mu_{CO_2}^{\ominus} + RT\ln[p(CO_2)/p^{\ominus}]$，$\mu(NH_3) \xlongequal{低压} \mu^{\ominus}(NH_3) + RT\ln[p(NH_3)/p^{\ominus}]$，$\mu(H_2O) \xlongequal{稀溶液} \mu^*(H_2O) + RT\ln x(H_2O)$，$\mu[CO(NH_2)_2] \xlongequal{稀溶液} \mu^{\ominus}[CO(NH_2)_2] + RT\ln[b(CO(NH_2)_2)/b^{\ominus}]$，$\mu^{\ominus}[CO(NH_2)_2] + \mu^{\ominus}(H_2O) - \mu^{\ominus}(CO_2) - 2\mu^{\ominus}(NH_3) = -RT\ln\frac{b_{CO(NH_2)_2}\cdot x_{H_2O}}{b^{\ominus}[CO(NH_2)_2]\cdot[p(CO_2)/p^{\ominus}][p(NH_3)/p^{\ominus}]^2} = -RT\ln K^{\ominus} = -13379\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\ln K^{\ominus} = 5.401$，$K^{\ominus} = 221.5$

29. $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$，$K_T^{\ominus} = K_\varphi\cdot K_p^{\ominus}$，$K_\varphi = \frac{\varphi^2(NH_3)}{\varphi(N_2)\cdot\varphi^3(H_2)} = 0.318$，$K_p^{\ominus} = \frac{[p(NH_3)/p^{\ominus}]^2}{[p(N_2)/p^{\ominus}][p(H_2)/p^{\ominus}]^3} = \frac{y^2(NH_3)}{y(N_2)\cdot y^3(H_2)}\cdot(p/p^{\ominus})^{-2} = 1.63\times10^{-4}$，$K_T^{\ominus} = K_\varphi\cdot K_p^{\ominus} = 5.18\times10^{-5}$，$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_T^{\ominus} = 59.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

30. 需设计以下过程求右旋葡萄糖在溶液中转化反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。





$\Delta G_1 = \mu_\alpha - \mu_\alpha = [\mu_\alpha^{\ominus} + RT\ln(c_\alpha/c^{\ominus})] - \mu_\alpha = -RT\ln(c_\alpha/c^{\ominus})$，$\Delta G_5 = \mu_\beta^{\ominus} - \mu_\beta = RT\ln(c_\beta/c^{\ominus})$；$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$，$\Delta G_3 = \Delta_f G_m^{\ominus}(\beta) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\alpha) = 1.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = \Delta G_3 + RT\ln(c_\alpha/c_\beta) = 540.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$K = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT) = 1.24$。

31. 以2mol 混合气体为基准，设平衡时转化掉 $C_2H_4(g)$ 的物质的量为 x，则平衡时 $n(C_2H_4) = 1\text{mol} - x = n(H_2O)$，$n(C_2H_5OH) = x$，$n = 2\text{mol} - x$，$K_T^{\ominus} = K_\varphi\cdot K_p = K_\varphi\cdot K_n\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{\varphi(C_2H_5OH)}{\varphi(C_2H_4)\cdot\varphi(H_2O)}\cdot\frac{x(2\text{mol}-x)}{(1\text{mol}-x)^2}\cdot\left(\frac{70p^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right)^{-1}$；$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m$，再由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_T^{\ominus}$，解得 $x = 0.979$mol，故乙醇的最大产率为 97.9%。

32. ②式－①式得 $Mg(l) + 2HCl(g) \rightleftharpoons MgCl_2(l) + H_2(g)$，其 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1073\text{K}) = \Delta_r G_{m,2}^{\ominus}(1073\text{K})$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1073\mathrm{K}) = 268332.6\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，再由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_a^{\ominus} = -RT\ln\dfrac{p(H_2)/p^{\ominus}}{[p(HCl)/p^{\ominus}]^2 \cdot a}$ 解得 $a = 6.8646 \times 10^{-3}$

33. $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$，以 x 表示平衡时 NH_3 的物质的量分数，由 $x(N_2) + x(H_2) + x(NH_3) = 1$ 及 $x(N_2)/x(H_2) = 1/3$ 得：$x(N_2) = (1-x)/4$；$x(H_2) = 3(1-x)/4$，代入 $K_p^{\ominus}$ 表达式，整理得：$(p/p^{\ominus})^2 K_p^{\ominus}[(1/4)^4 \times 3^3 \times (1-x)^4] = x^2$，将 $x = 0.0385$ 代入，解得 $K_p^{\ominus} = 1.64 \times 10^{-4}$；再将 $K_p^{\ominus}$ 及 $p = 50p^{\ominus}$ 代入，解得 $x = 0.15$，即 673K、$50p^{\ominus}$ 下达平衡时平衡混合气中氨的物质的量分数为 0.15。

34. (1)设平衡时 $n(CO) = x$，则 $n(CO_2) = 0.1\mathrm{mol} - x/2$，由 $nM_{mix} = n(CO)M(CO) + n(CO_2)M(CO_2)$ 解得 $x = 0.067\mathrm{mol}$，$n = n(CO) + n(CO_2) = 0.1335\mathrm{mol}$，因此平衡时 $p = nRT/V = 1.41 \times 10^6\mathrm{Pa}$，$K_p^{\ominus} = 7.15$。(2)等温等容下加入惰性气体，平衡不移动，故平衡组成同(1)。(3)总压降低，而 $\sum_B \nu_B(g) > 0$，故平衡向右移动。(4)1.2gC(s)与 CO_2 作用几乎完全变成 CO，故平衡时 $n_{CO} = 0.2\mathrm{mol}$；$p(CO) = n(CO)RT/V = 21.2 \times 10^5\mathrm{Pa}$，代入 $K_p^{\ominus} = [p(CO)/p^{\ominus}]^2/[p(CO_2)/p^{\ominus}]$，解得 $p(CO_2) = 63.6 \times 10^5\mathrm{Pa}$；故平衡时 $n(CO_2) = p(CO_2)V/RT = 0.60\mathrm{mol}$，故需通入 $0.70\mathrm{mol}\ CO_2$。

35. (1)$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p^{\ominus} = 3787\mathrm{J \cdot mol^{-1}} > 0$，向生成 A 的方向进行。(2)①由 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\dfrac{0.5p/p^{\ominus}}{(0.5p/p^{\ominus})^2} \leqslant 0$ 解得 $p > 4.34p^{\ominus}$；②$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\dfrac{0.5}{(0.5)^2} \leqslant 0$，$T \leqslant 347\mathrm{K}$；③设 A 的物质的量分数应为 x，由 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J_p^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\dfrac{(1-x)}{x^2} \leqslant 0$ 解得 $x \geqslant 0.745$。

36. 1 molSO_2(g)与 $\frac{1}{2}$ molO_2(g)反应达平衡时，$n(SO_2) = 0.46\mathrm{mol}$，$n(SO_3) = 0.54\mathrm{mol}$，$n(O_2) = 0.27\mathrm{mol}$，$\sum_B n_B = 1.27\mathrm{mol}$，$K_p^{\ominus} = 1.847$，总压增至 $2p^{\ominus}$ 时，$\sum_B n_B' = 2.54\mathrm{mol}$，且 $n'(SO_2) + n'(SO_3) = 1\mathrm{mol}$，$n'(O_2) = 1.54\mathrm{mol}$，$K_p^{\ominus} = \dfrac{\left[\dfrac{n'(SO_3)}{2.54}p/p^{\ominus}\right]}{\left[\dfrac{1-n'(SO_3)}{2.54}p/p^{\ominus}\right]\left(\dfrac{1.54}{2.54}p/p^{\ominus}\right)^{1/2}} = 1.847$，$n'(SO_3) = 0.68\mathrm{mol}$。

第3章 相 平 衡

3.1 主要内容辨析

3.1.1 液态多组分系统中各组分的化学势、标准态及活度

对液态多组分系统中各组分的化学势表达式及活度定义要清楚以下几点。

(1) 液态多组分系统中各组分标准态的选择习惯上有4种方法，也称4种规定。

规定Ⅰ：以温度 T、压力 $p^\ominus$ 下的纯液体为标准态。采用此规定时，是以拉乌尔定律为基础处理液态多组分系统问题的。

规定Ⅱ：以温度 T、压力 $p^\ominus$ 下组成为 $x_B=1$，且服从亨利定律的假想状态为标准态。采用此规定时，是以亨利定律 $p_B=k_x x_B$ 为基础来处理液态多组分系统问题的。

规定Ⅲ：以温度 T、压力 $p^\ominus$ 下 $b_B=1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态。采用此规定时，是以亨利定律 $p_B=k_b b_B$ 为基础来处理液态多组分系统问题的。

规定Ⅳ：以温度 T、压力 $p^\ominus$ 下 $c_B=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，且服从亨利定律的假想状态为标准态。采用此规定时，是以亨利定律 $p_B=k_c c_B$ 为基础来处理液态多组分系统问题的。

按规定Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ，在标准态下，组分B的蒸气压 p_B 等于亨利常数 k_x、k_b 或 k_c。

(2) 标准态是人为选择的，因此原则上可以按4种规定中的任一种来处理液态多组分系统中的任一组分。至于究竟选择何种状态作为标准态，取决于对所解决的问题是否方便。通常对液态混合物或溶液中溶剂使用规定Ⅰ，对溶质根据浓度表示方法不同，使用规定Ⅱ、Ⅲ或Ⅳ。

(3) μ_B 是系统的状态函数，因此在确定状态（T，p，x_C）（C为除B外的其他组分）下，液态多组分系统中任一组分B的化学势 μ_B 一定，不会因标准态的选择而异。但标准态化学势 $\mu_B^\ominus$、活度 a_B 及活度系数 γ_B 与所选择的标准态有关，所以计算活度及活度系数时，首先要明确标准态。

(4) 活度及活度系数均为无量纲量，标准态确定后，其值取决于温度、压力及液态多组分系统中各组分的浓度。

(5) 液态混合物或溶液中任一组分的活度及活度系数有如下规律：

① 在标准态时，$\gamma_B=1$，$a_B=1$；

② 理想液态混合物中 $\gamma_B=1$，$a_B=x_B$；

③ 理想稀溶液中 $\gamma_B=1$，$a_B=x_B$ 或 $a_B=b_B/b^\ominus$ 或 $a_B=c_B/c^\ominus$。

3.1.2 理想稀溶液的性质

理想稀溶液是以其热力学性质来定义的：在定温、定压及一定浓度范围内，溶剂完全服从拉乌尔定律，溶质完全服从亨利定律的溶液被称为理想稀溶液，简称稀溶液。要注意，不可以某一浓度值作为判断稀溶液的标准，因为“浓”与“稀”只是个相对概念，在相同浓度下，溶液的性质还会因构成溶液的组分不同而异。

在一定温度和压力下，稀溶液的某些热力学性质只取决于溶液中溶质分子的数目，而与

溶质的本性无关，因此被称为稀溶液的依数性质。

（1）蒸气压下降　定温定压下，若向纯溶剂中加入难挥发溶质形成稀溶液，则该溶液的蒸气压 p 低于纯溶剂的蒸气压 p_A^*，这种现象称为稀溶液的蒸气压下降，记为 $\Delta p = p_A^* - p$。

由于溶质难挥发，溶液的蒸气压就等于溶液中溶剂的蒸气压，即

$$p = p_A = p_A^* x_A = p_A^*(1 - x_B)$$

整理得
$$\Delta p = p_A^* x_B$$

称此式为稀溶液蒸气压下降定律。若溶液中含有多种溶质，则 x_B 为各溶质的物质的量分数之和。

（2）凝固点降低　定压下向某纯溶剂种加入某溶质形成稀溶液，若冷却时析出的固体为纯溶剂，则溶液的凝固点 T_f 较纯溶剂的凝固点 T_f^* 低，这种现象称为稀溶液的凝固点降低，记为 $\Delta T = T_f^* - T_f$。

稀溶液的凝固点降低是其蒸气压下降的必然结果，也可以从化学势出发来讨论。根据相平衡原理，在凝固点时固-液两相呈平衡，若冷却时析出的固体为纯溶剂 A，则溶剂 A 在固液两相的化学势相等。若等温等压下，向建立固-液平衡的液相纯溶剂中加入溶质 B 形成稀溶液，溶液中溶剂 A 的化学势降低，原来的固-液平衡被破坏，固相向化学势低的液相转移。只有温度降低一定值，才能使该温度下溶剂 A 在固、液两相的化学势相等，建立起新的固-液平衡。

设在压力 p 下组成为 x_A 的理想稀溶液的凝固点为 T_f，根据相平衡原理，此时

$$\mu_A^*(s, p, T_f) = \mu_A(l, p, T_f)$$

在恒压下，若使溶液的组成改变 dx_A，则凝固点相应地改变 dT，A 在两相中的化学势相应地改变 $d\mu_A$，在新条件下建立起新平衡时

$$\mu_A^*(s, p, T_f) + d\mu_A^*(s) = \mu_A(l, p, T_f, x_A) + d\mu_A(l)$$

将以上两式比较得

$$d\mu_A^*(s) = d\mu_A(l)$$

所以

$$\left[\frac{\partial \mu_A^*(s)}{\partial T}\right]_p dT = \left[\frac{\partial \mu_A(l)}{\partial T}\right]_{p, x_A} dT + \left[\frac{\partial \mu_A(l)}{\partial x_A}\right]_{T,p} dx_A$$

将 $\mu_A(l) = \mu_A^*(l, p, T) + RT\ln x_A$ 及 $(\partial \mu_A/\partial T)_{p, x_B} = -S_A$ 代入上式得

$$-S_A^*(s)dT = -S_A(l)dT + RTd\ln x_A$$

即
$$RTd\ln x_A = [S_A(l) - S_A^*(s)]dT \qquad ①$$

式中 $[S_A(l) - S_A^*(s)]$ 为固-液平衡时 1mol 固体纯溶剂 A 熔化进入溶液的熵变，所以

$$S_A(l) - S_A^*(s) = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{T}$$

式中 $\Delta_{fus}H_{m,A}$ 为上述熔化过程的焓变，对理想稀溶液 $\Delta_{fus}H_{m,A}$ 就是温度为 T 时纯溶剂 A 的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_{m,A}^*$，代入式①，得

$$d\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}{RT^2}dT$$

对上式进行定积分

$$\int_{1}^{x_A} \mathrm{d}\ln x_A = \int_{T_f^*}^{T} \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}{RT^2}\mathrm{d}T$$

若凝固点下降不大，可视 $\Delta_{fus}H_{m,A}^*$ 为常数，得

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*(T_f^* - T_f)}{RT_f^* T_f} \qquad ②$$

若以 x_B 表示溶液中溶质的物质的量分数，则 $\ln x_A = \ln(1 - x_B)$。将 $\ln(1 - x_B)$ 按幂级数展开，得

$$\ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \cdots$$

由于稀溶液中 x_B 很小，所以等式右边 $\frac{x_B^2}{2}$ 及以后各项可忽略，且 $T_f^* T_f \approx (T_f^*)^2$，代入式②，得

$$x_B = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*(T_f^* - T_f)}{R(T_f^*)^2}$$

或

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*} \cdot x_B$$

将稀溶液中 $x_B = M_A b_B$ 代入上式，得

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*} \cdot b_B = K_f \cdot b_B$$

此式表明，稀溶液的凝固点降低值与溶质的浓度成正比，被称为稀溶液凝固点降低定律，式中 $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}$，称为凝固点降低常数，其值取决于溶剂的性质，单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$。

(3) 沸点升高　定压下向某纯溶剂中加入难挥发溶质形成稀溶液后，溶液的沸点 T_b 要比纯溶剂的沸点 T_b^* 高，这种现象被称为稀溶液的沸点升高，记为 $\Delta T_b = T_b - T_b^*$。

稀溶液的沸点升高也是其蒸气压下降的必然结果，且也可从化学势出发推导出定量计算公式

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{vap}H_{m,A}^*(T_b - T_b^*)}{RT_b^* T_b}$$

对稀溶液 $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$，$T_b^* T_b \approx (T_b^*)^2$，$x_B = M_B b_B$，代入上式得

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*} \cdot b_B = K_b \cdot b_B$$

称该式为稀溶液沸点升高定律，式中 K_b 为沸点升高常数，其值取决于溶剂的本性，单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$。

(4) 渗透压　定温定压下，将纯溶剂与溶液用只能透过溶剂的半透膜隔开，当溶剂向半透膜两侧渗透达平衡时，与溶剂液面同一高度的溶液截面上所受的压力与溶剂液面上所受的压力之差（或维持半透膜两侧液面处于同一水平面所需在溶液上方施加的压力）称为溶液的渗透压，以 Π 表示（见图 3-1）。

产生渗透现象的原因在于半透膜两侧溶剂的化学势不等。定温定压下，半透膜左侧纯溶剂 A 的化学势为 $\mu_A^*(l,T,p)$，半透膜右侧稀溶液中溶剂的化学势为 $\mu_A(l,T,p,x_A)=\mu_A^*(l,T,p)+RT\ln x_A$，显然 $\mu_A^*(l,T,p)>\mu_A(l,T,p,x_A)$。根据相平衡原理，溶剂 A 的分子通过半透膜自动向溶液转移，溶液液面升高，使与溶剂处于同一水平面的溶液截面上受到上升的液柱所产生的压力 Δp。由 $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,n_A,n_B}=V_A$

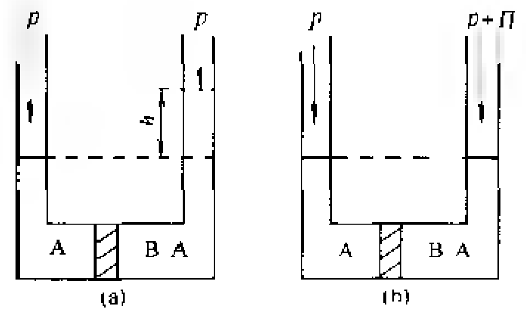


图 3-1　渗透平衡示意图

可知，此压力将使溶液中溶剂的化学势 μ_A 增大，直到半透膜两侧溶剂 A 的化学势相等，即 $\mu_A^*(l,T,p)=\mu_A(l,T,p+\Delta p,x_A)$时达到渗透平衡，此时，$\Delta p$ 即为该溶液的渗透压。推导可得：

$$\Pi V_{m,A}=-RT\ln x_A$$

对稀溶液$\ln x_A=\ln(1-x_B)\approx -x_B$，$x_B\approx n_B/n_A$，且 $n_A V_{m,A}\approx V$，代入上式得：

$$\Pi V=n_B RT \quad 或 \quad \Pi=c_B RT$$

该式表明，定温定压下稀溶液的渗透压与溶质浓度成正比，称为渗透压定律。式中 n_B 和 c_B 分别为溶质 B 的物质的量和物质的量浓度，V 为溶液的体积。

渗透压是溶液本身固有的属性，任何溶液都有渗透压，但如果没有半透膜，渗透压就无法表现出来。

以上所介绍的稀溶液的依数性质主要用来检验物质的纯度，测定溶质的浓度、活度、活度系数及摩尔质量。

在稀溶液的依数性质中，渗透压是最灵敏的一个。例 20℃，浓度为 1.00×10^{-3} mol·kg^{-1}的蔗糖水溶液，$\Pi=2.4\times10^{3}$Pa；$\Delta p=5.3\times10^{-2}$Pa；$\Delta T_f=1.86\times10^{-3}$K；$\Delta T_b=5.2\times10^{-4}$K，所以科学工作者常通过测定溶液的渗透压来求大分子溶质的摩尔质量及样品纯度等。但对一般溶质，由于很难制备出符合要求的半透膜，所以常用凝固点降低法。

还需指出以下几点：

(1) 只有稀溶液才具有依数性质。因为推导上述依数性质公式时都用了拉乌尔定律，且在推导沸点升高、凝固点降低及渗透压计算公式时所进行的近似处理：$\ln(1-x_B)\approx -x_B$，$x_B\approx n_B/n_A$ 只对稀溶液才是可行的。

(2) 上述依数性计算公式只适用于非电解质溶质的稀溶液。如溶质电离，由于质点数目增多，溶液的依数性必有偏差。

(3) 蒸气压下降、沸点升高和渗透压公式只适用于难挥发溶质的稀溶液。如溶质是挥发性的，则要对上述公式进行修正。例如，若 A、B 都易挥发，则

$$\Delta T_b=K_B\cdot b_B\left(1-\frac{y_B}{x_B}\right)$$

式中　y_B 和 x_B 分别为溶质 B 在气相和液相中的物质的量分数。

若 $x_B>y_B$，$\Delta T_b>0$，沸点升高；

若 $x_B<y_B$，$\Delta T_b<0$，沸点下降。

(4) 无论溶质是否挥发（如挥发，只计存在于溶液中的溶质），只要稀溶液冷却时析出

的固体为纯溶剂（即溶剂与溶质不形成固溶体），就服从所得凝固点下降定律。若溶剂与溶质形成固溶体，稀溶液冷却时析出的固体为固溶体，则

$$\Delta T_f=\frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m}\ln\frac{x_{A,l}}{x_{A,\alpha}}=\frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m}(x_{B,l}-x_{B,\alpha})$$

式中，$x_{A,l}$和x_{B}分别为溶剂A和溶质B在溶液中的物质的量分数；$x_{A,\alpha}$和$x_{B,\alpha}$分别为溶剂A和溶质B在固溶体中的物质的量分数

若$x_{A,l}<x_{A,\alpha}$，$\Delta T_f>0$，凝固点下降。

若$x_{A,l}>x_{A,\alpha}$，$\Delta T_f<0$，凝固点上升

3.1.3 相律

相律是研究相平衡系统中各种因素对相态影响的一条基本定律，其表达式为：

$$f=C-P+b$$

式中，P、C、b、f分别为相数、独立组分数、影响系统平衡的外界因素数及自由度数。

（1）相数P　系统中物理性质和化学性质均匀一致的部分叫做“相”。不同相之间一定有明显界面（但有界面不一定是不同相，如不同的冰块），在界面处物质的性质发生突变，且不同的相可以用物理方法分离。平衡系统中相的数目称为相数，以P表示。显然系统的相数最小为1。

系统的相态和相数会因条件而异。例，H_2O在101325Pa下，温度高于100℃时为气相，温度低于0℃时为固相；温度为0℃时，固液两相平衡共存；而在611Pa及0.01℃时，固、液、气三相平衡共存。

一般情况下，任何气体都能均匀混合，因此系统内无论有多少种气体均为一相。多组分液相系统，则因各组分相互溶解度不同可能为单相或多相（一般不超过三相）。固相系统中，同种晶型的同种物质为一相；不同晶型的同种物质为不同相；不同物质若形成固溶体为一相，否则有几种物质就有几相

（2）独立组分数C　足以确定平衡系统中所有各相组成所需要的最少物质种类数称为独立组分数，简称组分数，用符号“C”表示。“独立”的含义是各组分的量在一定条件下可任意改变，因此也可以说组分数是在一定条件下系统内可以独立改变其数量的物质种类数。其值可由下式确定

$$C=S-R-R'$$

式中S为系统中所含的稳定化学单元的种类数，称为物种数。稳定化学单元可以是分子、原子或离子等，对同一系统，物种数会因考虑问题的方法而异，但组分数是惟一的。例$NaHCO_3$与H_2O构成的系统，若不考虑$NaHCO_3$与H_2O的电离，$S=2$（$NaHCO_3$，H_2O），$R=0$，$R'=0$，$C=2$；如考虑$NaHCO_3$的电离，$S=4$（$NaHCO_3$，H_2O，Na^+，HCO_3^-），$R=1$（$NaHCO_3 \rightleftharpoons Na^+ + HCO_3^-$），$R'=1$（$c(Na^+)=c(HCO_3^-)$），$C=2$；若考虑$NaHCO_3$、$H_2O$均电离，$S=6$，$R=2$，$R'=2$，$C=2$。

R为系统中各物种之间存在的独立化学反应数。所谓独立化学反应是指不能由系统中所存在的其他反应组合而得到的反应。确定R值时，首先应考虑在所处条件下系统内实际可能发生的化学反应数，然后再确定其中有几个是独立的。例如将$C(s)$，$O_2(g)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$放入一密闭容器中，常温下它们之间不发生反应，因此$R=0$；高温下发生以下反应：



$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) \qquad ①$$



$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad ②$$



$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) \qquad ③$$



$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad ④$$

但③ = ② − ①，④ = ① × 2 − ②，所以只有①、②两个反应是独立的，$R = 2$

对复杂系统，常用 $R = S - m$ 来确定 R，式中 S 为物种数，m 为元素种类数。如上例中 $S = 4$（C、O_2、CO、CO_2），$m = 2$（C、O），$R = 4 - 2 = 2$。但需特别指出，此法只对 $S > m$ 的情况适用。

R'为系统中存在的独立浓度限制条件数，即各物种间存在的固定不变的独立的浓度关系式数（同一相中$\sum_B x_B = 1$、由达到相平衡时任一组分在各项的化学势相等而得到的浓度关系式及由化学平衡常数确定的浓度关系式除外，因这些关系式在推导相律时已经考虑过了）。例将一定量固体 NH_4HS 置于抽空容器中，无论在任何 T、p 下达平衡时，$[NH_3] = [H_2S]$，$R' = 1$。通常不同物质间浓度限制条件只在同一相中才存在，因为不同相中物质的数量比并不代表浓度比。例将一定量$CaCO_3(s)$置于密闭容器中发生分解反应：$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$，虽然 $n(CaO) = n(CO_2)$，但 $R' = 0$，因为 CaO 与 CO_2 分处于不同的相，浓度的概念对他们无意义。对电解质溶液谈浓度限制条件，有时还需一个约束条件，即溶液中正离子的电荷总数等于负离子的电荷总数，溶液呈电中性。

（3）影响系统平衡的外界因素数 b　外力场（如电场、磁场、重力场等）、表面效应、温度、压力等都可成为影响系统平衡的外界因素。通常无特殊外力场，也不考虑表面效应等，影响系统平衡的外界因素就只有温度和压力，则

$$f = C - P + 2$$

这是最常用的相律表达式，2 代表温度和压力。但需特别指出，若有刚性壁存在，系统内压力不等，计算 b 时应将多个压力都考虑进去，同样，若有绝热壁存在，系统内温度不等，计算 b 时也要将几个温度都考虑进去。

（4）自由度数 f　在不改变系统内相的形态和数目的情况下，可以于一定范围内独立变化的强度性质的数目称为系统的自由度数，以 f 表示。例水与其饱和蒸气平衡共存时，虽有两个强度性质（T，p），但只有一个独立可变，另一个随之而定，所以 $f = 1$

这里之所以强调独立变量为强度性质，是因为根据热力学原理导出的相律只与强度性质有关。强度性质确定后，系统的相态及相的数目不再变化，但容量性质仍可变化。例在三相点，温度和压力都不能改变（$f = 0$），但每个相的量可增减，其体积、热力学能、焓等容量性质也可相应改变。

由自由度数的定义可知，其值只能为正整数或零，不能为负值。对确定的系统，当相数最小（即 $P_{min} = 1$）时，自由度数最大

确定了系统的 P、C 及 b 后，便可由相律确定 f。需要注意的是：①推导相律时应用了相律平衡假设，所以相率只适用于平衡系统；②相律只能确定平衡系统的独立变量数，不能具体指出独立变量是什么，更不涉及变量的数值及系统存在哪些相态，量为多少。所以除相律外，还需有质量定律、克拉贝龙方程、拉乌尔定律、亨利定律及杠杆规则等做补充才能解决有关相平衡的实际问题。

3.1.4 二组分系统相图

相图是表示平衡系统状态与影响相平衡的强度性质之间关系的几何图形。由于常见的影响相平衡的强度因素是温度、压力和组成，因此也可以说相图是描述多组分系统状态与温度、压力及组成之间关系的几何图形。

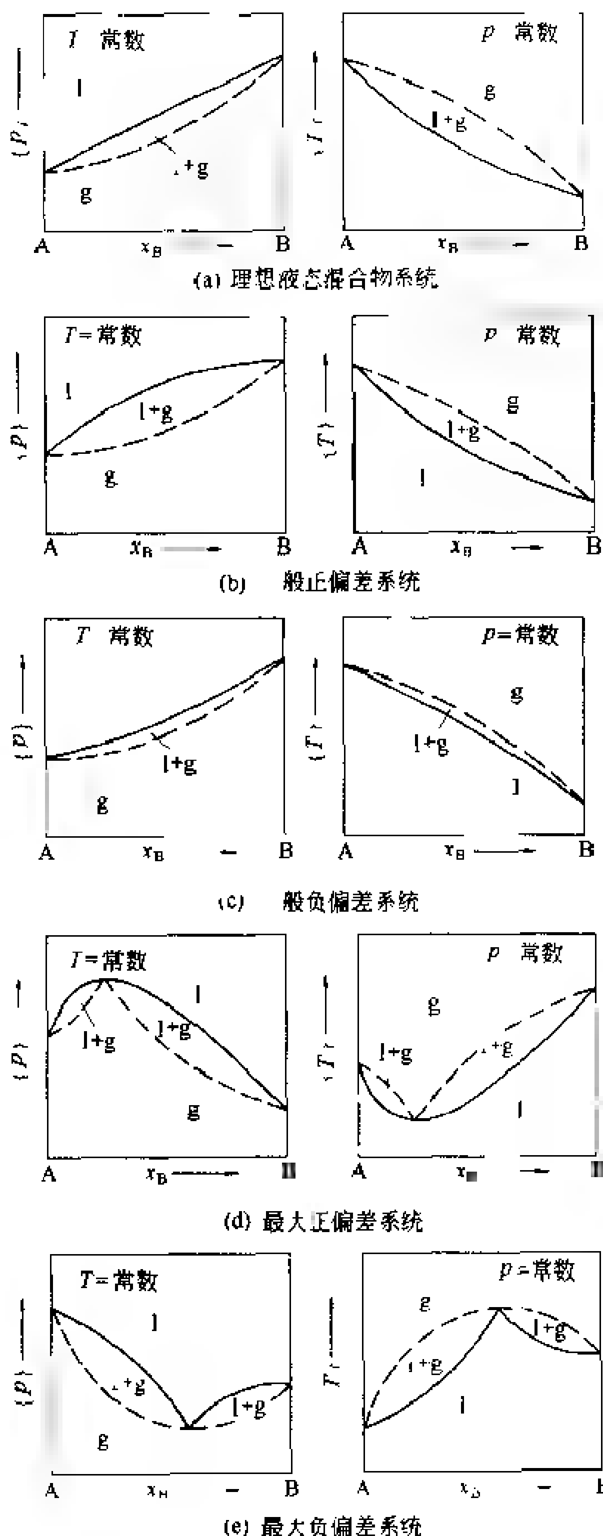


图 3-2 二组分完全互溶系统的气-液平衡相图

相图中表示系统状态（温度、压力、总组成）的点为系统点，表示平衡系统中各相状态（温度、压力、组成）的点为相点。

对二组分系统，$f=C-P+2=4-P$，$P_{min}=1$，$f_{max}=3$。所以，二组分系统相图应该是具有三个坐标的立体图。但立体图绘制、应用都不方便，所以在研究二组分系统相平衡时常常固定一个量而将相态随另外两个变量变化的情况绘成平面图，如 T-x 图、p-x 图、T-p 图，其中应用最广的是 T-x 图。

（1）二组分气-液平衡相图　二组分系统气-液平衡的 p-x 及 T-x 图有如图 3-2、图 3-3、图 3-4 所示几种类型。

对二组分气-液平衡相图需着重说明以下几点。

① 在二组分系统汽-液平衡的 p-x 图中，液相线在上；T-x 图中，则相反。

对气-液平衡系统，定温下的液相线表示液态混合物或溶液的总蒸气与液相组成的关系；定压下的液相线表示溶液的沸点与液相组成的关系，也叫泡点线。

气-液平衡系统中定温下的气相线表示液态混合物或溶液的总蒸气压与气相组成的关系；定压下的气相线表示液态混合物或溶液的露点与气相组成的关系，也叫露点线。

② 液相完全互溶的理想液态混合物及产生一般偏差（正或负）的二组分系统的蒸气压及沸点都介于两纯组分之间，即若 $p_A^* < p_B^*$，则 $p_A^* < p < p_B^*$；$T_B^* < T < T_A^*$，见图 3-2 (a)、(b)、(c)。由其 T-x 图不难看出精馏可得到两纯组分。

产生极大偏差的二组分系统，在 p-x 图上出现了最高点或最低点，相应地在 T-x 图上出现了最低点或最高点，此点气、液相组成相同，具有此点组成的液相称为恒沸混合物，

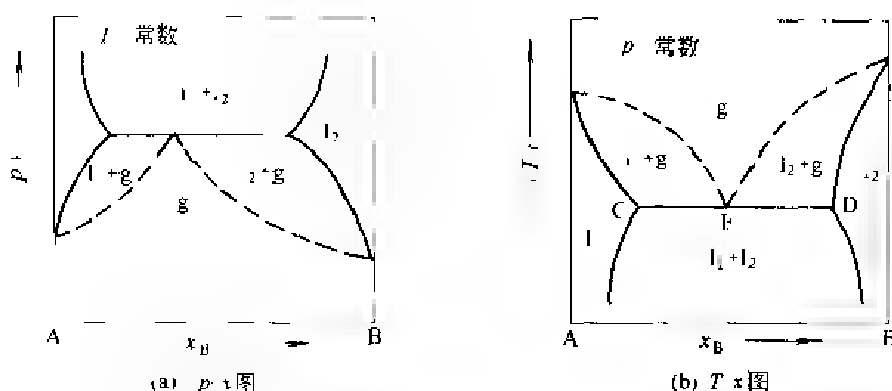


图 3-3 二组分液相部分互溶系统的气-液平衡相图

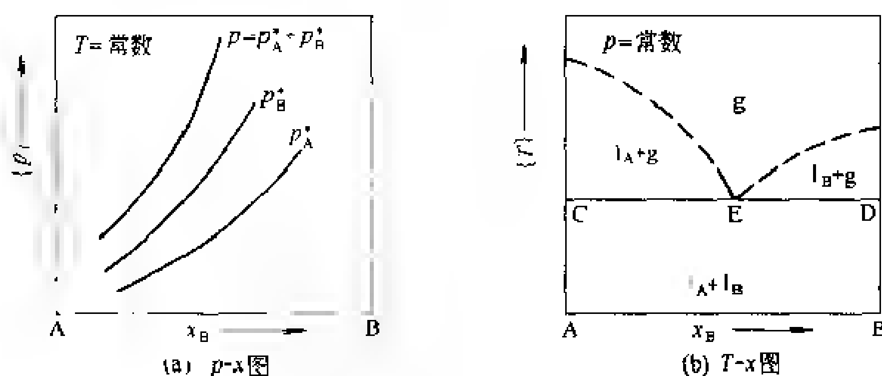


图 3-4 二组分液相完全不互溶系统的气-液平衡相图

此点所对应的温度称为恒沸点（最高恒沸点或最低恒沸点）。需特别指出，恒沸混合物不是化合物，其组成及沸点随压力而变。此外，同一系统 p-x 图上的最高（或最低）点与 T-x 图上的最低（或最高点）组成不一定相同，因为在 T-x 图中压力是固定的，而 p-x 图中、最高点或最低点的压力不一定正好是此压力。对具有恒沸点的系统，不能用一般精馏方法同时得到两个纯组分（若原始溶液的组成在恒沸点以左，则得到较纯的 A 及恒沸混合物；反之，则得到较纯的 B 和恒沸混合物）

③ 液相部分互溶或完全不互溶的二组分气-液平衡 T-x 图上有一共沸点　共沸点是指定压力下部分互溶的一对共轭溶液或完全不互溶的两液体同时沸腾的温度。如图 3-3（b）及图 3-4（b）中 E 所对应的温度。共沸点为三相（气相及两液相）平衡点，$f=0$。共沸点所对应的组成为平衡气相的组成，此气相混合物被表示为共沸物。图中 C 点和 D 点所对应的组成为与气相平衡共存的两液相的组成。

若将组分介于 C 和 D 之间的系统加热，当温度升至 E 点所对应的温度时，组成为 C 和 D 的两液相同时沸腾，只有当一个液相消失后，温度才能继续升高。

需要指出的是，在指定压力下并非所有的液相部分互溶系统都有共沸点，因为有的系统在到达沸点以前两共轭溶液已经成为一相。水-苯酚系统就是如此。

（2）二组分固-液平衡相图　由于压力对凝聚相相态变化影响很小，因此常在定压下讨论其相平衡。二组分系统固-液平衡 T-x 图有如图 3-5、图 3-6、图 3-7、图 3-8 所示几种类型

对二组分固-液平衡相图需着重说明以下几点。

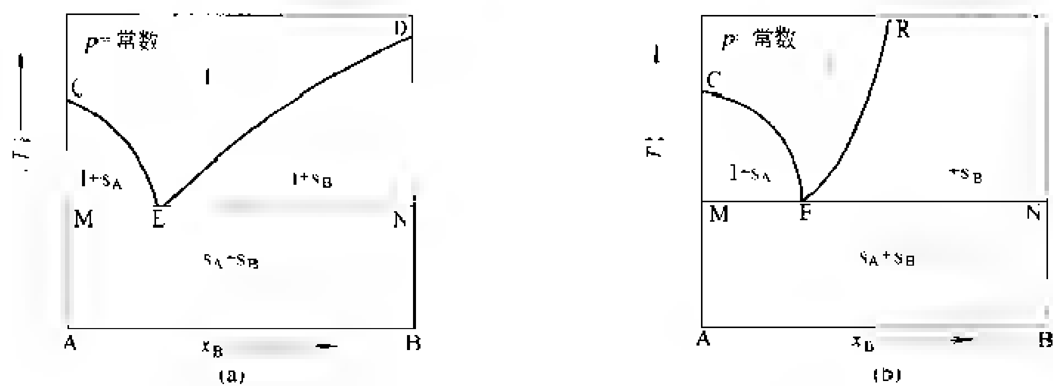
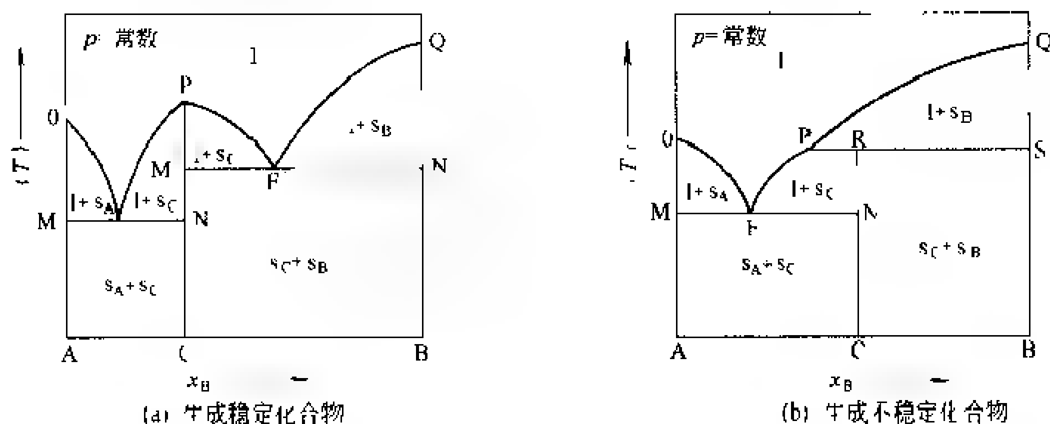


图 3-5 生成简单低共熔混合物的二组分系统固-液平衡相图



(a) 生成稳定化合物　　(b) 生成不稳定化合物

图 3-6 生成化合物的二组分系统固-液平衡相图

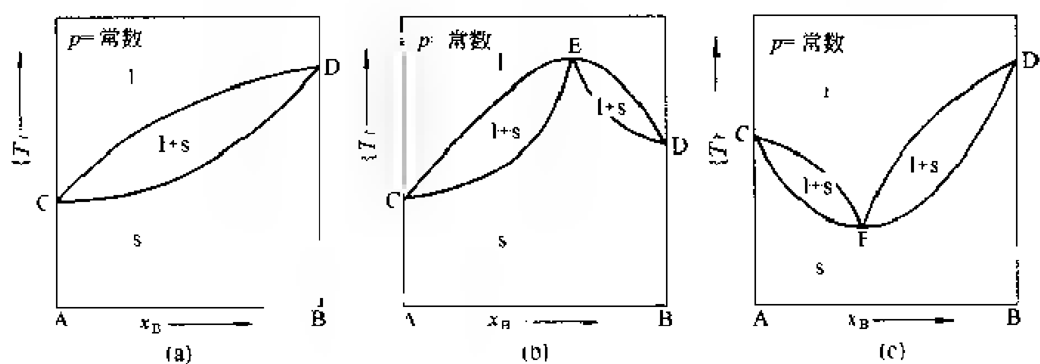
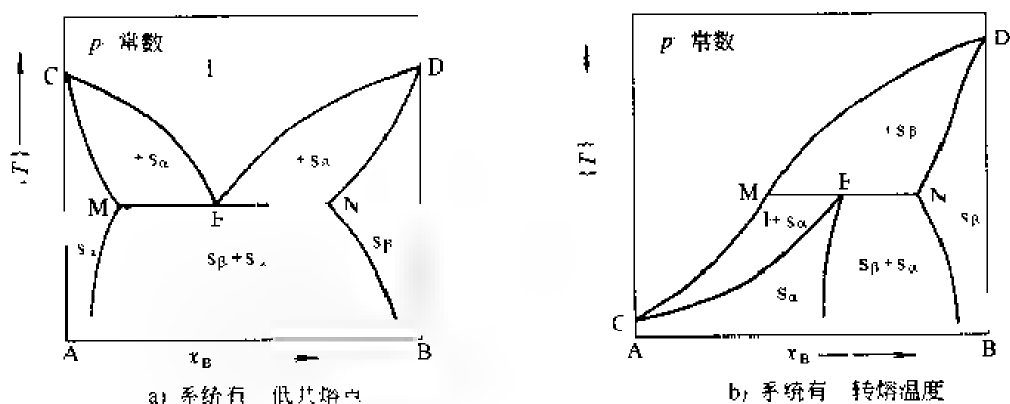


图 3-7 固相完全互溶的二组分系统固-液平衡相图



a) 系统有一低共熔点　　b) 系统有一转熔温度

图 3-8 二组分固态部分互溶系统的固-液平衡相图

① 图 3-5 所示系统的二组分在固态时完全不互溶，因此固相区为两相区。CFD 或 CFR 线为固-液两相平衡线，其中 CF 线为 A 的凝固点降低曲线（或 A 的溶解度曲线），DE 或 RE 线为 B 的凝固点降低曲线（或 B 的溶解度曲线），MEN 线为三相平衡线，C 和 D 点分别为 A、B 的熔点，E 点为低共熔点。定压下纯物质及固熔体的熔点为一定值，而固体混合物一般没有确定的熔点，只有熔化温度范围，但某些特定组成的混合物有固定的熔点，在此温度下构成混合物的物质共同熔化。例质量分数为 40% Cd 的 Bi-Cd 混合物的熔点为 140℃。由于该熔点比两纯组分的熔点都低，故称为低共熔点（或低共晶点），该混合物称为低共熔混合物。显然，在低共熔点，液相与两固相平衡共存，$f=0$。低共熔点所对应的组成为液相组成。

图 3-5（b）为水-盐系统相图（如 H_2O-$(NH_4)_2SO_4$ 系统）。由于在未达到盐的熔点以前溶液已经气化，因此相图上无表示盐熔点的点。在化工生产中常用盐水作低温冷冻操作的循环液就是利用系统具有低共熔点的性质。

② 图 3-6（a）为 A 与 B 生成一种稳定化合物 C 的二组分系统的固-液平衡相图，可将其看成由两个生成简单低共熔混合物的相图组成［若 A 与 B 生成 n 种稳定化合物，其相图就由（$n+1$）个生成简单低共熔混合物的相图组成］。所谓稳定化合物是指该化合物无论在固相还是在液相均能存在。P 点为稳定化合物的熔点。C_6H_5OH-$C_6H_5NH_2$、H_2O-H_2SO_4 等都属此类系统。

图 3-6（b）为 A 与 B 生成一种不稳定的化合物 C 的二组分固-液平衡系统相图，CaF_2-$CaCl_2$、H_2O-Na_2SO_4、KCl-$CaCl_2$、SiO_2-Al_2O_3 及 Au-Sb 等均属此类系统。不稳定化合物只能以固态存在，加热时还未达到熔点已分解。分解时所对应的温度为该化合物的不相合熔点或转熔温度。如图 3-6（b）中 R 点所对应的温度。

③ 固相完全互溶的二组分系统的固-液平衡相图有三种，且与液相完全互溶的二组分系统的气-液平衡相图非常相似。见图 3-7（a）、（b）、（c）。图中位于上方的为液相线，位于下方的为固相线。图中的最高点或最低点固液两相平衡共存，且组成相同，$f=0$。此点所对应的温度被称为最高或最低熔点。具有最低熔点的二组分系统很多，如 $HgBr_2$-HgI_2、KCl-KBr、Cu-Au、K-Rb 等系统。具有最高熔点的系统比较少见。Cr-Ni、$PbCl_2$-$PbBr_2$ 等的相图则属图 3-7（a）类。

对二组分固相系统常用分步结晶法进行分离或提纯，其原理同精馏法相似。

④ 图 3-8 为二组分固态部分互溶系统的固-液平衡相图。其中（a）为系统有一个低共熔点的情况，如 KNO_3-$TlNO_3$、KNO_3-$NaNO_3$、AgCl-CuCl、Pb-Sb 等系统。由于二组分固相在一定浓度范围内部分互溶，所以形成两种固熔体，α 为 B 溶于 A 中的固熔体，β 为 A 溶于 B 中的固熔体。图中 E 点为低共熔点，在此点，液相、α 固熔体、β 固熔体三相共存，$f=0$。E 点所对应的组成为液相组成，M、N 点所对应的组成分别为 α、β 两固熔体的组成。MEN 线为三相平衡线。

⑤ 图 3-8（b）是具有转熔温度（也叫转换温度）的二组分固相部分互溶系统的固-液平衡相图。图中 MEN 线为液相、α 固熔体、β 固熔体三相平衡线，三相的相点分别为 M、E、N。MEN 线所对应的温度叫转熔温度。所谓转熔温度是指凝聚系统内发生相态变换所对应的温度。

将组成介于 MN 之间的系统冷却至转熔温度时，将发生相态转换反应：$S_\beta+l \rightleftharpoons S_\alpha$；若组成介于 ME 之间，冷却至转熔温度时，$\beta$ 固熔体向 α 固熔体转变，待固熔体消失，系统

温度才会继续下降；若系统组成介于 EN 之间，冷却至转熔温度时，液相减少，并有 α 固熔体生成，直到液相全部消失，系统才会继续降温；若系统组成与 E 点相同，冷却至转熔温度时液相和 β 固熔体减少，形成 α 固熔体，直至液相和 β 固熔体消失系统才会继续降温

(3) 二组分系统相图的基本特征

① 相图中二组分能互溶的部分为单相区。

② 两单相区或两单相线以及单相区与单相线所夹的区域为两相区。在两相区内系统的总组成与各相组成不同，各相物质的量服从杠杆规则。

③ 相图中的曲线均为两相平衡线，线上的一个点代表平衡系统一个相的状态。

④ 相图中的垂线均可视为单组分纯物质。处于纵坐标之间的垂线代表 A、B 二组分形成的化合物。若该垂线顶端为曲线，则该化合物为稳定化合物；若该垂线顶端为水平线，则该化合物为不稳定化合物。

⑤ 相图中的水平线均为三相平衡线，若三相线的中间点为液相组成（如图 3-5、图 3-6 及图 3-8 (a) 中的 MEN 线），则三相线所对应的温度为中间点液相能够存在的最低温度；若三相线中间点代表固相组成（如图 3-8 (b) 中的 MEN 线），则三相线所对应的温度为该固相能存在的最高温度。

⑥ 二组分系统 $f=C-P+2$、$f_{max}=3$，$P_{max}=4$，在恒温或恒压条件下，$f=C-P+1$，$f_{max}=2$，$P_{max}=3$

在二组分系统 T-x 或 p-x 图中，单相区内，$P=1$，$f=2$；两相区内或两相平衡线上 $P=2$，$f=1$；三相点及三相线上 $f=0$；恒沸点、最高或最低熔点 $f=0$。

此外，对相图中的交点应用相律时要注意：曲线或水平线与垂线的交点，应视为垂线上的点，但代表不稳定化合物的垂线与顶端水平线的交点应视为水平线上的点；曲线与水平线的交点应视为水平线上的点。

3.2 主要公式及适用条件

3.2.1 拉乌尔（Raoult）定律

$$p_A=p_A^*x_A \tag{3-1}$$

该式适用于理想液态混合物中任一组分及稀溶液中溶剂。式中 p_A 为稀溶液中溶剂 A 或理想液态混合物中任一组分 A 的蒸气压；p_A^* 为同温下纯液体 A 的饱和蒸气压；x_A 为液态混合物中任一组分或稀溶液中溶剂 A 的物质的量的分数。

3.2.2 亨利（Henry）定律

$$p_B=k_xx_B \tag{3-2a}$$

或

$$p_B=k_bb_B \tag{3-2b}$$

或

$$p_B=k_cc_B \tag{3-2c}$$

该式适用于稀溶液中的挥发性溶质，且要求溶质在气相和液相中的分子状态必须相同。若稀溶液中有几种挥发性组分，可对各组分分别应用亨利定律。式中 p_B 为溶液中 B 组分的蒸气压；x_B、b_B、c_B 分别为 B 组分的物质的量分数、质量摩尔浓度及物质的量浓度；k_x、k_b、k_c 为以不同浓度单位表示的亨利常数，其单位分别为 Pa，$Pa\cdot kg\cdot mol^{-1}$ 和 $Pa\cdot m^3\cdot mol^{-1}$，$k$ 值与温度、压力（影响小）、溶质和溶剂的性质及浓度表示方法有关，对同一溶液，在相同温度压力下

$$k_x = k_b M_A = k_c \rho_A M_A$$

3.2.3 由单组分混合成理想液态混合物的热力学函数变

$$\Delta_{mix} H_m = 0 \tag{3-3}$$

$$\Delta_{mix} V_m = 0 \tag{3-4}$$

$$\Delta_{mix} S_m = -R\sum_B x_B \ln x_B \tag{3-5}$$

$$\Delta_{mix} G_m = RT\sum_B x_B \ln x_B \tag{3-6}$$

式中 $\Delta_{mix}H_m$、$\Delta_{mix}V_m$、$\Delta_{mix}S_m$ 及 $\Delta_{mix}G_m$ 分别为由单组分混合成 1mol 理想液态混合物过程中的焓变、体积改变、熵变及吉布斯函数变；x_B 为混合物中组分 B 的物质的量分数；T 为液体混合物的温度；R 为气体常数。

3.2.4 稀溶液的蒸气压下降

$$\Delta p = p_A^* x_B \tag{3-7}$$

该式适用于溶质难挥发的稀溶液。式中 $\Delta p = p_A^* - p_A$，称为溶液的蒸气压下降；p_A^* 为与溶液同温度的纯溶剂的蒸气压；x_B 为溶液中溶质 B 的物质的量分数，若稀溶液中有多种难挥发溶质，则 x_B 为各溶质的物质的量分数之和。

3.2.5 稀溶液的凝固点降低

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}{RT_f^* T_f}\cdot\Delta T_f \tag{3-8a}$$

将 $\ln x_A$ 按幂级数展开，并适当近似处理，得

$$\Delta T_f = K_f b_B \tag{3-8b}$$

式（3-8）适用于凝固时析出固体为纯溶剂的稀溶液。式中 T_f^*、T_f 分别为纯溶剂及溶液的凝固点；$\Delta T_f = T_f^* - T_f$，表示凝固点降低；$\Delta_{fus}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的摩尔熔化焓；R 为气体常数；x_A 为溶液中溶剂的物质的量分数；b_B 为溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度，若有多种溶质，则为各溶质浓度之和；$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}$，称为凝固点降低常数，其值取决于溶剂的本性，单位为 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$。

3.2.6 稀溶液的沸点升高

$$\ln x_A = -\frac{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}{RT_b^* T_b}\Delta T_b \tag{3-9a}$$

或

$$\Delta T_b = K_b b_B \tag{3-9b}$$

该式适用于溶质难挥发的稀溶液。式中 T_b^*、T_b 分别为纯溶剂和溶液的沸点；$\Delta T_b = T_b - T_b^*$，称为沸点升高；$\Delta_{vap}H_{m,A}^*$ 为纯溶剂的摩尔气化焓；R 为气体常数；x_A 为溶液中溶剂 A 的物质的量分数；b_B 为溶质 B 的质量摩尔浓度，若稀溶液中有多种挥发性溶质，b_B 为各挥发性溶质的质量摩尔浓度之和；$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}$，称为沸点升高常数，其值取决于溶剂的本性，单位为 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$。

3.2.7 稀溶液的渗透压

$$\ln x_A = -\Pi V_{m,A}^*/RT \tag{3-10a}$$

或

$$\Pi V = n_B RT \tag{3-10b}$$

$$\Pi = c_B RT \qquad (3\text{-}10c)$$

该式适用于溶质难挥发的稀溶液。式中 Π 为溶液的渗透压；$V_{m,A}$ 及 V 分别为纯溶剂及溶液的摩尔体积，T 为溶液的温度；R 为气体常数；x_A 为溶液中溶剂的物质的量分数；n_B、c_B 分别为各溶质的物质的量和物质的量浓度之和。

3.2.8 分配定律

$$K = C_B(\alpha)/C_B(\beta) \qquad (3\text{-}11)$$

该式适用于稀溶液且溶质 B 在两个完全不互溶的溶剂 α 和 β 相中分子形态相同。$C_B(\alpha)$ 和 $C_B(\beta)$ 分别为溶质 B 在两不互溶的溶剂 α 和 β 中达到分配平衡时的浓度（如浓度高，不为稀溶液，则以活度代替浓度）；K 为分配系数，其值与温度、压力及溶剂和溶质的性质有关。

3.2.9 理想液态混合物中任一组分或稀溶液中溶剂的化学势

$$\mu_B = \mu_B^* + RT\ln x_B \qquad (3\text{-}12a)$$

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}12b)$$

式中 μ_B 为液态混合物中组分 B 或稀溶液中溶剂的化学势；$\mu_B^{\ominus}$ 为标准态化学势，此处标准态为 T、$p^{\ominus}$ 下的纯液态 B；μ_B^* 为 T、p 下纯液体 B 的化学势；x_B 为组分 B 的物质的量浓度；T 为温度；R 为气体常数；$V_{m,B}^*$ 为纯液体 B 的摩尔体积；若 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大，式（3-12b）中的 $\int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}^* \mathrm{d}p$ 很小，可忽略。

3.2.10 理想稀溶液中的溶质的化学势

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty} \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}13a)$$

$$\mu_B = \mu_{b,B}^{\ominus} + RT\ln \frac{b_B}{b^{\ominus}} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty} \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}13b)$$

$$\mu_B = \mu_{c,B}^{\ominus} + RT\ln \frac{c_B}{c^{\ominus}} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty} \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}13c)$$

式中 μ_B 为溶液中溶质 B 的化学势；$\mu_B^{\ominus}$（$\mu_{b,B}^{\ominus}$、$\mu_{c,B}^{\ominus}$）为组分 B 的标准态化学势，所对应的标准态为 T、$p^{\ominus}$ 下 $x_B = 1$（或 $b_B = b^{\ominus}$、$c_B = c^{\ominus}$），且服从亨利定律 $p_B = k_x x_B$（或 $p_B = k_b b_B$、$p_B = k_c c_B$）的假想状态；x_B、b_B、c_B 分别为组分 B 的物质的量分数、质量摩尔浓度和物质的量浓度；$b^{\ominus}$、$c^{\ominus}$ 分别为标准质量摩尔浓度和标准物质的量浓度，$b^{\ominus} = 1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$，$c^{\ominus} = 1\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$；$V_{B,\infty}$ 为 $x_B \to 0$（或 $b_B \to 0$，$c_B \to 0$）的溶液中 B 的偏摩尔体积，若 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大，上式中 $\int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty}$ 的很小，可略。

3.2.11 真实液态混合物中各组分的化学势

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,m}^* \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}14)$$

式中 μ_B 为真实液态混合物中任意组分 B 的化学势；a_B 为 B 的活度，$a_B = \gamma_B \cdot x_B$，且 $\lim_{x_B \to 1} \gamma_B = 1$。若 p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大，上式中 $\int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty}^* \mathrm{d}p$ 很小，可忽略。

3.2.12 真实溶液中溶剂与溶质化学势

溶剂

$$\mu_A = \mu_A^{\ominus} + RT\ln a_A + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,A}^* \mathrm{d}p \qquad (3\text{-}15)$$

溶质 $$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty}\, dp \tag{3-16a}$$

或 $$\mu_B = \mu_{b,B}^{\ominus} + RT\ln a_{b,B} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty}\, dp \tag{3-16b}$$

或 $$\mu_B = \mu_{c,B}^{\ominus} + RT\ln a_{c,B} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{B,\infty}\, dp \tag{3-16c}$$

A 为溶剂，B 为溶质；μ_A、μ_B 分别为真实溶液中溶剂 A 和溶质 B 的化学势；μ_A^* 为 A 的标准态化学势，其标准态为 T、$p^{\ominus}$ 下的纯 A；$\mu_B^{\ominus}$（$\mu_{b,B}^{\ominus}$、$\mu_{c,B}^{\ominus}$）为 B 的标准态化学势，其标准态为 T、$p^{\ominus}$ 下，$x_B=1$（或 $b_B=b^{\ominus}$，$c_B=c^{\ominus}$）且服从亨利定律 $p_B=k_x x_B$（或 $p_B=k_b b_B$，$p_B=k_c c_B$）的假想状态；a_A、a_B（$a_{b,B}$、$a_{c,B}$）为 A 和 B 的活度，$a_A=\gamma_A x_A$，且 $\lim\limits_{x_A\to 1}\gamma_A=1$，$a_B=\gamma_B x_B$ 且 $\lim\limits_{x_B\to 0}\gamma_B=1$，（$a_{b,B}=\gamma_{b,B}b_B/b^{\ominus}$，$\lim\limits_{b_B\to 0}\gamma_{b,B}=1$；$a_{c,B}=\gamma_{c,B}c_B/c^{\ominus}$，$\lim\limits_{c_B\to 0}\gamma_{c,B}=1$）；$V_{m,A}^*$ 为纯溶剂 A 的摩尔体积，$V_{B,\infty}$ 为无限稀溶液中 B 的偏摩尔体积，p 与 $p^{\ominus}$ 相差不大时，上式中的最后一项可略。

3.2.13 活度计算

（1）蒸气压法

$$a_A = \gamma_A x_A = p_A / p_A^* \qquad \text{用于真实溶液中溶剂} \tag{3-17a}$$

$$\left.\begin{aligned} & a_B = \gamma_B x_B = p_B / k_x \\ \text{或}\quad & a_{b,B} = \gamma_{b,B} b_B / b^{\ominus} = p_B / k_{b,B} \\ \text{或}\quad & a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B / c^{\ominus} = p_B / k_{c,B} \end{aligned}\right\} \qquad \text{用于真实溶液中溶质} \tag{3-17b}$$

（2）凝固点下降法

$$\ln a_A = -\frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}{RT_f^* T_f}\Delta T_f \tag{3-18a}$$

（3）沸点升高法

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}{RT_b^* T_b}\Delta T_b \tag{3-18b}$$

（4）渗透压法

$$\ln a_A = -\Pi V_{m,A}^* / RT \tag{3-18c}$$

式（3-18）用于计算真实溶液中溶剂的活度，其标准态均为 T、$p^{\ominus}$ 下的纯 A。

3.2.14 独立组分数

$$C = S - R - R' \tag{3-19}$$

式中各量意义及确定方法详见 3.1.3。

3.2.15 相律

$$f = C - P + n \tag{3-20a}$$

或 $$f = C - P + 2 \tag{3-20b}$$

适用条件及各量意义详见 3.1.3。

3.2.16 克拉佩龙（Clapeyron）方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T\Delta_\alpha^\beta V_m} \tag{3-21}$$

适用于纯物质任意两相平衡。式中 α、β 为任意两平衡相；T 为系统的温度；$\Delta_\alpha^\beta H_m$ 为 1mol 纯物质由 α 相转变为 β 相的焓变；$\Delta_\alpha^\beta V_m$ 为 1mol 纯物质由转 α 相变为 β 相的体积改变。

3.2.17　克劳修斯-克拉佩龙（Clausius-Clapeyron）方程

微分式
$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{pc}H_m^*}{RT^2} \tag{3-22a}$$

定积分式
$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{pc}H_m^*}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{3-22b}$$

不定积分式
$$\ln p=-\frac{\Delta_{pc}H_m^*}{R}\cdot\frac{1}{T}+I \tag{3-22c}$$

式（3-22）适用于单组分系统气-液或气-固两相平衡系统，并假定相变热 $\Delta_{pc}H_m^*$ 为与温度无关的常数。式中 $\Delta_{pc}H_m^*$ 为纯物质的摩尔汽化热 $\Delta_{vap}H_m^*$ 或摩尔升华热 $\Delta_{sub}H_m^*$；p 为平衡体系的压力；T 为平衡系统的温度；R 为气体常数；I 为积分常数。

3.2.18　杠杆规则

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta}=\frac{x_{B,\beta}-x_B}{x_B-x_{B,\alpha}} \tag{3-23a}$$

或
$$\frac{m_\alpha}{m_\beta}=\frac{w_{B,\beta}\%-w_B\%}{w_B\%-w_{B,\alpha}\%} \tag{3-23b}$$

式（3-23）适用于相图中任意两共存区。α 和 β 为平衡共存的两相；n_α 和 n_β 分别为 α 相和 β 相物质的量；x_B、$x_{B,\alpha}$、$x_{B,\beta}$ 分别为物系点、α 相相点和 β 相相点所对应的以物质的量分数表示的组成；m_α 和 m_β 分别为 α 相、β 相的质量；$w_B\%$、$w_{B,\alpha}\%$ 和 $w_{B,\beta}\%$ 分别为物系点、α 相相点和 β 相相点以质量分数表示的组成。

3.3　例 题 解 析

例 1. 若以 x_B、b_B、c_B 分别表示溶液中溶质 B 的物质的量分数、质量摩尔浓度和物质的量浓度，试证明：

（1）$x_B=\dfrac{b_BM_A}{1.0+b_BM_A}=\dfrac{c_BM_A}{\rho-c_B(M_B-M_A)}$

式中，ρ 为溶液的密度；M_A 和 M_B 分别为溶剂和溶质的摩尔质量。

（2）当溶液很稀时

$$x_B\approx b_BM_A\approx\frac{c_BM_A}{\rho_A}$$

式中，ρ_A 为溶剂的密度。

解：（1）以 1.0kg 溶剂为基准

$$x_B=\frac{n_B}{n_B+n_A}=\frac{b_B}{b_B+1.0/M_A}=\frac{b_BM_A}{1.0+b_BM_A}$$

以 1m^3 溶液为基准

$$x_B=\frac{n_B}{n_B+n_A}=\frac{c_B}{c_B+(\rho-c_BM_B)/M_A}=\frac{c_BM_A}{\rho-c_B(M_B-M_A)}$$

（2）当溶液很稀时，$b_B\to0$、$c_B\to0$，$\rho\to\rho_A$，所以

$$x_B\approx b_BM_A\approx\frac{c_BM_A}{\rho_A}$$

例2. 293K时，$n(NH_3):n(H_2O)=1:8.5$ 的溶液（A）上 NH_3 的蒸气压为 1.067×10^4Pa，而 $n(NH_3):n(H_2O)=1:21$ 的溶液（B）上 NH_3 的蒸气压为 3.600×10^3Pa，计算：

（1）从大量的溶液A中转移1.00mol NH_3 到大量的溶液B中，NH_3 的 ΔG；

（2）在293K下，将压力为 $1p^{\ominus}$ 的1.00mol NH_3（g）溶于大量的溶液B中，NH_3 的 ΔG。

解：NH_3 在不同的溶液中的浓度不同，其化学势不同，将1.00mol NH_3 由一种溶液转移到另一种溶液中时，其 ΔG 即为 NH_3 在两溶液中的化学势之差，而要用化学势，首先要确定标准态。

（1）根据相平衡原理，NH_3 在液相中的化学势与其在平衡气相中的化学势相等。若以 $\mu^{\ominus}(T)$ 表示293K、$1p^{\ominus}$ 下 NH_3（g）的化学势，则 NH_3 在溶液（A）、（B）中的化学势为

$$\mu_A=\mu^{\ominus}(T)+RT\ln(p_A/p^{\ominus})$$

$$\mu_B=\mu^{\ominus}(T)+RT\ln(p_B/p^{\ominus})$$

$$\Delta G=n\mu_B-n\mu_A=nRT\ln(p_B/p_A)$$

$$=1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\text{K}\times\ln\frac{3.600\times 10^3\text{Pa}}{1.067\times 10^4\text{Pa}}$$

$$=-2.65\times 10^3\text{J}$$

（2）293K、$1p^{\ominus}$ 的 $NH_3(g)$ 的化学势即上述标准态的化学势，因此

$$\Delta G=n\mu_B-n\mu^{\ominus}(T)=nRT\ln\frac{p_B}{p^{\ominus}}$$

$$=1.00\text{mol}\times 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 293\text{K}\times\ln\frac{3.600\times 10^3\text{Pa}}{1.000\times 10^5\text{Pa}}$$

$$=-8.10\times 10^3\text{J}$$

例3. 20℃下，HCl溶于苯中达气液平衡。液相为每100.00g苯中含HCl 1.87g，气相中苯的物质的量分数为0.095。已知20℃时苯的饱和蒸气压为 1.001×10^4Pa，苯及HCl的摩尔质量分别78.11g·mol⁻¹及36.46g·mol⁻¹。试计算20℃时HCl在苯中溶解的亨利常数

解：根据题给已知条件，液相组成为

$$x(HCl)=\frac{1.87\text{g}/36.46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.87\text{g}/36.46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}+100.00\text{g}/78.11\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.0385$$

$$x(C_6H_6)=1-x(HCl)=0.9615$$

由 $p(C_6H_6)=p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)=py(C_6H_6)$ 得

$$p=\frac{p^*(C_6H_6)x(C_6H_6)}{y(C_6H_6)}=\frac{1.001\times 10^4\text{Pa}\times 0.9615}{0.095}=101.3\text{kPa}$$

由 $p(HCl)=kx(HCl)=py(HCl)$ 得

$$k=\frac{py(HCl)}{x(HCl)}=\frac{1.013\times 10^5\text{Pa}\times(1-0.095)}{0.0385}=2.381\times 10^3\text{Pa}$$

例4. A、B两液体形成理想液态混合物。80℃时在容积为15.0dm³的容器中加入0.30mol A及0.50mol B，达平衡后测得气相压力为 1.026×10^5Pa，液相中B的物质的量分数为0.55。求A、B在80℃时的饱和蒸气压

解：根据题意，系统总组成为

$$x_B=\frac{0.50\text{mol}}{(0.30+0.50)\text{mol}}=0.63$$

假设液体体积可以忽略，气体为理想气体，达平衡后

$$n_g = \frac{pV}{RT} = \frac{1.026\times10^5\text{Pa}\times15.0\times10^{-3}\text{m}^3}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273+80)\text{K}} = 0.52\text{mol}$$

$$n_l = n - n_g = (0.30+0.50)\text{mol} - 0.52\text{mol} = 0.28\text{mol}$$

根据杠杆规则

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}}$$

即

$$\frac{0.52}{0.28} = \frac{0.63 - 0.55}{y_B - 0.63}$$

$$y_B = 0.67$$

又 $$p_A = p_A^* x_A = p y_A,\quad p_B = p_B^* x_B = p y_B$$

所以 $$p_A^* = p y_A / x_A = 1.026\times10^5\text{Pa}\times(1-0.67)/(1-0.55) = 7.7\times10^4\text{Pa}$$

$$p_B^* = p y_B / x_B = 1.026\times10^5\text{Pa}\times0.67/0.55 = 1.2\times10^4\text{Pa}$$

例 5. A 与 B 的正常沸点及蒸发热分别为 80℃、20.8kJ·mol^{-1}和 130℃、28.0kJ·mol^{-1}。现 A 与 B 按物质的量之比为 1∶3 混合，问 100℃ 下将该系统压力缓慢降至多少时有气相出现？最初的气相组成如何？继续减压，压力降至多少时，液相完全变成气相？假设液体可视为理想液体混合物，蒸气为理想气体，蒸发热为常数。

解： 分别以 p_A^* 及 p_B^* 表示 100℃ 时 A、B 的饱和蒸气压，将已知数据代入克-克方程，得：

$$\ln\frac{p_A^*}{1.01\times10^5\text{Pa}} = \frac{20.8\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{353\text{K}} - \frac{1}{373\text{K}}\right)$$

$$\ln\frac{p_B^*}{1.01\times10^5\text{Pa}} = \frac{28.0\times10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{403\text{K}} - \frac{1}{373\text{K}}\right)$$

解得 $$p_A^* = 1.48\times10^5\text{Pa},\quad p_B^* = 5.17\times10^4\text{Pa}$$

减压至刚出现气相时，液相组成即为原始组成。此时系统的压力为

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 1.48\times10^5\text{Pa}\times\frac{1}{4} + 5.17\times10^4\text{Pa}\times\frac{3}{4} = 7.57\times10^4\text{Pa}$$

因 $p_A = p y_A$，所以

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{1.48\times10^5\text{Pa}\times1/4}{7.57\times10^4\text{Pa}} = 0.954$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.046$$

液相完全气化时，气相组成为 $y_A' = \frac{1}{4}$，$y_B' = \frac{3}{4}$，设此时液相组成为 x_A'、x_B'，则

$$p_A = p_A^* x_A' = p y_A' = (p_A^* x_A' + p_B^* x_B')y_A'$$

即 $$1.48\times10^5\text{Pa}\cdot x_A' = [1.48\times10^5\text{Pa}\cdot x_A' + 5.17\times10^4\text{Pa}\times(1-x_A')]\times\frac{1}{4}$$

解得 $$x_A' = 0.104,\quad x_B' = 1 - x_A' = 0.896$$

$$p = p_A^* x_A' + p_B^* x_B' = 1.48\times10^5\text{Pa}\times0.104 + 5.17\times10^4\text{Pa}\times(1-0.104) = 6.17\times10^4\text{Pa}$$

例 6. A 与 B 为部分互溶的两液体，且相互溶解度很小，形成的溶液均为稀溶液。在某温度下，当共存的两溶液与其蒸气平衡共存时，蒸气总压为 1.821×10^5Pa。已知同温度下

A B 的饱和蒸气压分别为 1.067×10^5Pa 和 8.000×10^4Pa，A 溶于 B 的亨利常数为 2.189×10^6Pa，求 B 溶于 A 的亨利常数

解： 当共轭溶液与其蒸气平衡共存时，两共轭溶液中任一组分的蒸气压相等，并等于平衡气相中该组分的分压。

对 A 溶于 B 的稀溶液

$$p_A = k_A x_A$$

$$p_B = p_B^* x_B = p_B^*(1 - x_A)$$

$$p = p_A + p_B = k_A x_A + p_B^*(1 - x_A)$$

将已知数据代入上式，得：

$$1.821\times10^5\text{Pa} = 2.189\times10^6\text{Pa}\cdot x_A + 8.000\times10^4\text{Pa}(1 - x_A)$$

$$x_A = 0.0480$$

所以

$$p_A = k_A x_A = 2.189\times10^6\text{Pa}\times0.0480 = 1.05\times10^5\text{Pa}$$

$$p_B = p - p_A = 1.821\times10^5\text{Pa} - 1.05\times10^5\text{Pa} = 7.71\times10^4\text{Pa}$$

对 B 溶于 A 的稀溶液

$$p_A = p_A^* x_A'$$

$$x_A' = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{1.05\times10^5\text{Pa}}{1.067\times10^5\text{Pa}} = 0.985$$

$$p_B = k_B x_B = k_B(1 - x_A')$$

$$k_B = \frac{p_B}{1 - x_A'} = \frac{7.71\times10^4\text{Pa}}{1 - 0.985} = 5.14\times10^6\text{Pa}$$

例 7. 实验测得35℃时液态 A 与液态 B 所构成的二组分系统中组分 B 的物质的量分数及其蒸气压数据如下：

x_B	0.0250	0.0351	0.0500	0.1232	0.2910	0.5143	1.0000
p_B/kPa	0.4933	0.6933	0.9866	3.2530	7.3861	15.7054	39.3434

(1) 分别以纯 B 及纯 B 且服从亨利定律的假想状态为标准态，计算 $x_B=0.5143$ 时 B 的活度及活度系数；

(2) 假设 A 与 B 形成理想液态混合物，已知 35℃时纯 A 的饱和蒸气压为 45.9296kPa，计算 $x_B=0.0400$ 时溶液的蒸气压及 B 在气相中的物质的量分数。

解： (1) 选择的标准态不同，活度及活度系数的值不同。选纯物质 B 为标准态时，是以拉乌尔定律为基础来处理溶液问题的，故

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{15.7054\text{kPa}}{39.3434\text{kPa}} = 0.3992$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.3992}{0.5143} = 0.7762$$

选纯 B 且服从亨利定律的假想态为标准态时，是以亨利定律为基础来处理溶液问题的，故

$$a_B = \frac{p_B}{k_x}$$

显然，需先求出亨利常数。因为稀溶液服从亨利定律，所以

$$k_x = \lim_{x_B \to 0} \frac{p_B}{x_B}$$

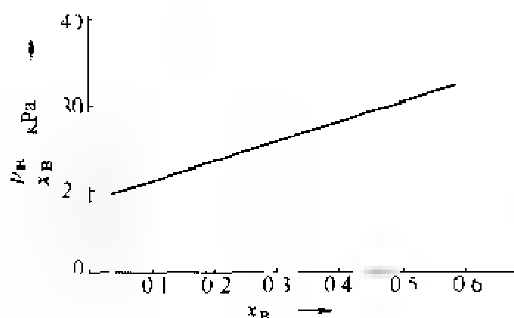


图 3.9

用题给数据以 $\frac{p_B}{x_B}$ 对 x_B 作图（见图 3.9），外推至 $x_B \to 0$，截距即为亨利常数，即 $k_x = 18.67\text{kPa}$，将其值代入上式得

$$a_B = \frac{15.7054\text{kPa}}{18.67\text{kPa}} = 0.8412$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.8412}{0.5143} = 1.636$$

(2) 若 A 与 B 形成理想液态混合物，则

$$p_A = p_A^* x_A = 45.9296\text{kPa} \times 0.9600 = 44.09\text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 39.3434\text{kPa} \times 0.0400 = 1.57\text{kPa}$$

$$p = p_A + p_B = (44.09 + 1.57)\text{kPa} = 45.66\text{kPa}$$

又因

$$p_B = p y_B$$

所以

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{1.57\text{kPa}}{45.66\text{kPa}} = 0.0345$$

例 8. 现从蒸馏塔得到含水量为0.2%（质量分数，下同）的 SO_2，有人建议用 $CaCl_2$ 作干燥剂，使其含水量降至 0.1% 以下，做冷冻剂或萃取剂用（含水量超过 0.1% 会腐蚀管道）。请问该法是否可行？说明理由。

已知 H_2O 与 SO_2 为部分互溶系统。在 20℃ 下，一气相与两液相平衡共存，两液相组成为 $x(H_2O) = 0.95$ 及 $x(H_2O) = 0.07$，两者均为稀溶液。同温下 SO_2 及 H_2O 的饱和蒸气压分别为 341.38kPa 和 2.333kPa，$CaCl_2$ 上水的饱和蒸气压为 0.029kPa。

解： 用 $CaCl_2$ 做干燥剂，使其与水相达到饱和，从而使含水量为 0.2% 的 SO_2 液体分为两相。l_1 相为水相（SO_2 溶于水中），l_2 相为 SO_2 相（水溶于 SO_2 中），l_2 相中含水量必减少，通过以下计算可知 l_2 相含水量。

含水量为 0.1% 的溶液

$$x(H_2O) = \frac{1\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1\text{g}/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} + 999\text{g}/64\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 3.5 \times 10^{-3}$$

根据相平衡原理，20℃ 下，H_2O 与 SO_2 系统第一次（即已知条件下的共轭体系）达平衡时

$$\mu(H_2O, l_1) = \mu(H_2O, l_2)$$

在水相中加入 $CaCl_2$ 后，原来的平衡被破坏，在新条件下建立起新平衡时

$$\mu(H_2O, l_1) + \Delta\mu(H_2O, l_1) = \mu(H_2O, l_2) + \Delta\mu(H_2O, l_2)$$

所以

$$\Delta\mu(H_2O, l_1) = \Delta\mu(H_2O, l_2) \quad ①$$

由于平衡时水在液相中的化学势与在气相中的化学势相等，且在 l_1 相中水做为溶剂服从拉乌尔定律，在 l_2 相中水作为溶质服从亨利定律，以上标“′”表示加入 $CaCl_2$ 后的平衡系统，则

$$\Delta\mu(H_2O, l_1) = RT\ln\frac{p'(H_2O)}{p(H_2O)} = RT\ln\frac{0.029\text{kPa}}{2.333\text{kPa} \times 0.95} \quad ②$$

$$\Delta\mu(H_2O,l_2) = RT\ln\frac{k_x(H_2O,l_2)}{k_x(H_2O,l_2)} + RT\ln\frac{x'(H_2O,l_2)}{0.07} \qquad ③$$

将式②、式③代入式①得：
$$\frac{0.029\text{kPa}}{2.333\text{kPa}\times0.95} = \frac{x'(H_2O,l_2)}{0.07}$$
$$x(H_2O,l_2) = 9.3\times10^{-4}$$

显然，加入$CaCl_2$后，I_2相中水的含量小于0.1%（即 $x=3.5\times10^{-3}$），所以建议可行。

例9. 为将含非挥发性杂质的甲苯提纯，在86.0kPa下用水蒸气蒸馏。已知在此压力下，该系统的共沸点为80℃，80℃时水的饱和蒸气压为47.3kPa，试求：

（1）气相组成；

（2）欲蒸出100kg纯甲苯，需耗水蒸气多少千克（水与甲苯的摩尔质量分别为$18.015\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$及$92.140\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$）？

解：（1）完全不互溶的液体系统的蒸气压等于各纯组分的蒸气压之和，所以

$$p_甲 = p_甲^* = p - p^*(H_2O) = (86.0-47.3)\text{kPa} = 38.7\text{kPa}$$

$$p_甲 = p y_甲$$

$$y_甲 = \frac{p_甲}{p} = \frac{38.7\text{kPa}}{86.0\text{kPa}} = 0.450$$

（2）以$n_水$和$n_甲$表示水蒸气蒸馏时气相中水及甲苯的物质的量，则

$$\frac{n_水}{n_甲} = \frac{p_水^*}{p_甲^*} = \frac{m_水/M_水}{m_甲/M_甲}$$

$$m_水 = \frac{p_水^* M_水}{p_甲^* M_甲}m_甲 = \frac{47.3\text{kPa}\times18.0\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{38.7\text{kPa}\times92.1\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times100\text{kg} = 24\text{kg}$$

例10. 自下列数据用三种不同方法求出CS_2的沸点升高常数K_b。

（1）3.20×10^{-3}kg萘（$C_{10}H_8$）溶于50.0×10^{-3}kg CS_2中，溶液的沸点升高1.17K（萘和CS_2的摩尔质量分别为$0.128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$和$0.0761\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$）；

（2）CS_2在其正常沸点319.45K的气化热为$351.9\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$；

（3）由CS_2的蒸气压与温度关系曲线知在101.325kPa及沸点319.45K时，CS_2蒸气压随温度的变化率为$3293\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$

解：（1）因 $\Delta T_b = K_b b_B = K_b\cdot\frac{m_B}{m_A M_B}$，所以

$$K_b = \frac{\Delta T_b m_A M_B}{m_B} = \frac{1.17\text{K}\times50.0\times10^{-3}\text{kg}\times0.128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{3.20\times10^{-3}\text{kg}} = 2.34\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（2）
$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}M_A = \frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times(319.45\text{K})^2\times M_A}{351.9\times10^3\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot M_A}$$
$$= 2.41\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（3）
$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}M_A$$

根据克-克方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{vap}H_{m,A}^*}{R(T^*)^2}$$

所以
$$\frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H^*_{m,A}}=\frac{dT}{dp}\cdot p$$

$$K_b=\frac{dT}{dp}pM_A=\frac{1}{3293Pa\cdot K^{-1}}\times 101325Pa\times 0.0761kg\cdot mol^{-1}=2.34K\cdot kg\cdot mol^{-1}$$

例 11. 使纯净的氮气以足够慢的速度通过由3.00g 某难挥发有机物（B）溶于 200g 苯（A）构成的溶液后，再通过纯苯，结果溶液减重 2.154g，纯苯减重 0.016g，求该有机物的分子量（苯的摩尔质量为 $78.1\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$）。

解： 氮气通过溶液时会带出苯，且由于通氮气速度足够慢，足以使苯蒸气达到饱和。如以 p_A 表示通氮后的溶液上方混合气体中苯蒸气的分压（即苯溶液在该温度下的蒸气压），并设混合气体为理想气体，其体积为 V，其中含苯蒸气的质量为 m_1，则

$$p_A=\frac{n_ART}{V}=\frac{m_1RT}{M_AV}$$

同理，上述混合气再通过纯苯后，最终的混合气体中苯的分压即为纯苯在同温下的饱和蒸气压 p_A^*。苯失重较少，为计算方便，略去混合气体通过苯后的体积变化，并以 m 表示最终混合气体中苯的质量，则

$$p_A^*=\frac{mRT}{M_AV}$$

根据拉乌尔定律 $p_A=p_A^*x_A$ 得

$$x_B=1-x_A=1-\frac{p_A}{p_A^*}=1-\frac{m_1}{m}=1-\frac{2.154g}{(2.154+0.016)g}=7.37\times10^{-3}$$

$$x_B=\frac{n_B}{n_A+n_B}=\frac{m_B/M_B}{m_A/M_A+m_B/M_B}$$

$$=\frac{3.00\times10^{-3}kg/M_B}{200\times10^{-3}kg/(78.1\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1})+3.00\times10^{-3}kg/M_B}$$

$$=7.37\times10^{-3}$$

解得
$$M_B=157\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$$

本题是用蒸气压法测定溶质的摩尔质量，除此之外还可用沸点升高法、凝固点下降法等。

例 12. 一含有难挥发溶质的水溶液的凝固点为258.2K，求：

（1）该溶液的正常沸点；

（2）298.2K 下该溶液的蒸气压（同温下纯水的饱和蒸气压为 3168Pa）；

（3）假定该溶液为理想稀溶液，求 298.2K 时的渗透压。

已知水的摩尔体积为 $18.02\times10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$，273.2K 下冰的熔化热为 $6028J\cdot mol^{-1}$，373.2K 下水的气化热为 $40.62kJ\cdot mol^{-1}$，并设两者均不随温度变化。

解：（1）该溶液凝固点下降很大，说明不是稀溶液，因此不能按 $\Delta T_f=K_fb_B$ 计算，对任意溶液，凝固点降低定律为

$$-\ln a_A=\frac{\Delta_{fus}H^*_{m,A}\Delta T}{RT_f^*T_f}=\frac{6028J\cdot mol^{-1}\times(273.2K-258.2K)}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times273.2K\times258.2K}$$

$$=0.1542$$

$$a_A=0.8571$$

同理，任意溶液的沸点升高定律为

$$\ln a_A = -\frac{\Delta_{vap}H^*_{m,A}\Delta T}{RT^*_b T_b} = -\frac{\Delta_{vap}H^*_{m,A}}{RT^*_b T_b}(T_b - T^*_b)$$

$$T_b = \frac{T^*_b \Delta_{vap}H^*_{m,A}}{\Delta_{vap}H^*_{m,A} + RT^*_b \ln a_A}$$

$$= \frac{373.2\text{K}\times 40.62\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{40.62\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373.2\text{K}\ln 0.8571}$$

$$= 377.6\text{K}$$

(2) $$p = p_A = p^*_A a_A = 3168\text{Pa}\times 0.8571 = 2.715\text{kPa}$$

(3) 若溶液为理想稀溶液，则

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{m,A}}\ln x_A = -\frac{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.2\text{K}}{18.02\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}\cdot\ln 0.8571$$

$$= 2.122\times 10^7\text{Pa}$$

例 13. 某容器中盛有水与 CCl_4 两互不相溶的液体，在 25℃、101.325kPa 下向其中加入物质的量之比为 1∶1 的 KI (s) 和 I_2 (s)。已知 I_2 (s) 在水中与 CCl_4 中均可溶，分配系数为 K。在水中还存在反应 $KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$，而 KI_3 与 KI 均不溶于 CCl_4，试确定该系统达平衡时的组分数及自由数。

解： $S = 5$ (H_2O，CCl_4，KI，I_2，KI_3)

$R = 1$ ($KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$)

$R' = 0$

$C = S - R - R' = 4$

$P = 2$ (水层与 CCl_4 层)

$b = 0$ (温度压力均一定，也无特殊外力场)

$f = C - P + b = 4 - 2 + 0 = 2$

注意：

(1) R 为系统内存在的独立反应，从相律推导过程不难看出，在确定组分数时并不要求所有组分在所有相中都存在，也不要求所有反应在所有相中都存在，所以由水相中的反应可确定 $R = 1$；

(2) I_2 在 H_2O 与 CCl_4 中的分配平衡 $K = a(I_2,H_2O)/a(I_2,CCl_4)$ 在相律推导中已考虑，因此不能再算作浓度限制条件；

(3) 虽然加入的 I_2 (s) 与 KI (s) 的物质的量相等，但由于 I_2 既可溶于水，又可溶于 CCl_4，所以在水中不存在 $n(I_2):n(KI) = 1:1$ 关系。

例 14. $Na_2CO_3(s)$ 与水可形成三种水合物 $Na_2CO_3\cdot H_2O(s)$、$Na_2CO_3\cdot 7H_2O(s)$ 和 $Na_2CO_3\cdot 10H_2O(s)$。

(1) 请确定 Na_2CO_3-H_2O 系统的组分数；

(2) 101.325kPa 下与 Na_2CO_3 水溶液共存的固体最多有多少种？

(3) 在 25℃时与水蒸气共存的含水盐最多有几种？

解： (1) $S = 5$ [Na_2CO_3，H_2O，$Na_2CO_3\cdot H_2O(s)$，$Na_2CO_3\cdot 7H_2O(s)$，$Na_2CO_3\cdot 10H_2O(s)$]

$R = 3$ [$Na_2CO_3(s) + H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3\cdot H_2O(s)$；$Na_2CO_3(s) + 7H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3\cdot 7H_2O$


(s)；$Na_2CO_3(s)+10H_2O \rightleftharpoons Na_2CO_3\cdot 10H_2O(s)$

$$R=0$$

$$C=S-R-R'=2$$

(2) 因压力一定，所以

$$f=C-P+1$$

$$P_{max}=C+1-f_{min}=2+1-0=3$$

因为已有一相为 Na_2CO_3 水溶液，所以最多还可有两种含水盐与其共存

(3) 温度一定

$$f=C-P+1$$

$$P_{max}=C+1-f_{min}=2+1-0=3$$

因已有一相为水蒸气，所以最多还可有两种含水盐与其共存。

例 15. 25℃时 NaCl 水溶液与纯水达渗透平衡，水面上的压力为 101.325kPa，试说明 NaCl 水溶液上的压力是否为定值

解:

$$C=S-R-R'=2-0-0=2$$

$$f=C-P+1=2-2+1=1$$

自由度为 1，表明系统有一个强度性质可独立变化。因此渗透压不为定值，它将随溶液的浓度而变。

注意. (1) 对于渗透平衡系统，溶液与纯水分属两相，$P=2$；(2) 由于两相的压力不同 $f=C-P+3$，但其中一相的压力及温度一定，所以 $f=C-P+1$。

例 16. 某油的摩尔质量为 $120\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$，正常沸点为 473.2K。现使 293.2K，101.325kPa 的空气自该油中通过，请估计每通过 $1.0m^3$ 空气最多能带出多少油（假设该油服从特鲁顿规则）。

解: 由特鲁顿规则得

$$\Delta_{vap}H_m=88J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times473.2K=41.6kJ\cdot mol^{-1}$$

根据克-克方程可计算出 293.2K 时该油的饱和蒸气压

$$\ln\frac{p}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

将已知数据代入得

$$\ln\frac{p}{101325Pa}=\frac{41.6\times10^3J\cdot mol^{-1}}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{473.2K}-\frac{1}{293.2K}\right)$$

$$p_2=154Pa$$

空气通过油时，油将被带出，混合气体中油气的分压即为油的饱和蒸气压 p，则 $1.0m^3$ 空气中所含油气量即为带出的油量。

$$n=\frac{pV}{RT}=\frac{154Pa\times1.0m^3}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times293.2K}=6.3\times10^{-2}mol$$

$$m=nM=120\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}\times6.3\times10^{-2}mol=7.6\times10^{-3}kg$$

例 17. 实验测得固态和液态氨醌的蒸气压数据如下：

	s⇌g		l⇌g	
t/℃	132.4	163.5	192.0	216.5
p/kPa	0.1333	1.3334	5.3327	13.3344

(1) 计算氢醌的升华热、蒸发热和熔化热；

(2) 确定三相点温度及压力。

解：假设相变热为常数

(1) 分别对 s——g 和 l——g 平衡应用克-克方程 $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$，得

$$\ln\frac{1.3334\text{kPa}}{0.1333\text{kPa}}=\frac{\Delta_{sub}H_m}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{405.55\text{K}}-\frac{1}{436.65\text{K}}\right)$$

$$\Delta_{sub}H_m=1.090\times10^5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln\frac{13.3344\text{kPa}}{5.3327\text{kPa}}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{489.65\text{K}}-\frac{1}{465.15\text{K}}\right)$$

$$\Delta_{vap}H_m=7.083\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus}H_m\approx\Delta_{sub}H_m-\Delta_{vap}H_m=3.814\times10^4\text{J}$$

(2) 对固-气平衡

$$\ln(p_s/\text{kPa})=-\frac{\Delta_{sub}H_m}{RT}+C$$

对液-气平衡

$$\ln(p_l/\text{kPa})=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT}+C'$$

将已知数据带入得

$$C=\ln(p_s/\text{kPa})+\frac{\Delta_{sub}H_m}{RT}$$

$$=\ln 1.3334+\frac{1.090\times10^5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times436.65\text{K}}$$

$$=30.31$$

$$C'=\ln(p_l/\text{kPa})+\frac{\Delta_{vap}H_m}{RT}$$

$$=\ln 13.3344+\frac{7.083\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times489.65\text{K}}$$

$$=19.99$$

所以

$$\ln p_s/\text{kPa}=-\frac{13110}{T/K}+30.31$$

$$\ln p_l/\text{kPa}=-\frac{8519}{T/K}+19.99$$

三相点时，$p_s=p_l$，即

$$-\frac{13110}{T/K}+30.31=-\frac{8519}{T/K}+19.99$$

$$T=444.9\text{K}$$

$$p=2.316\text{kPa}$$

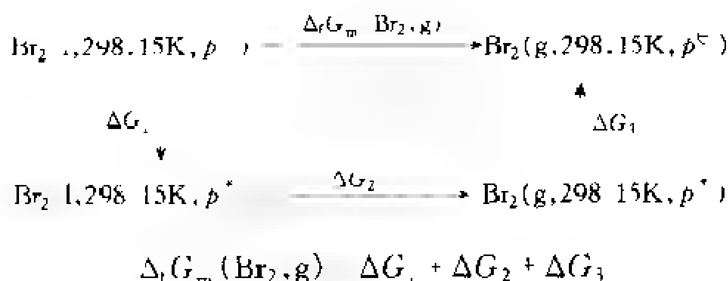
例 18. 已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}(Br_2,g,298.15K)=30.71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$\Delta_f G_m^{\ominus}(Br_2,g,298.15K)=3.142\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1) 计算 298.15K 液态 Br_2 的饱和蒸气压；

(2) 近似计算 50℃ 时液态溴的饱和蒸气压；

(3) $C_{p,m}(Br_2,g)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=30.96+0.0042T/K$，$C_{p,m}(Br_2,l)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=71.17+0.0042T/K$，计算外压为 $p^{\ominus}$ 时液态溴的沸点。

解：(1) 设计可逆过程



$$\Delta_f G_m(Br_2,g)=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3$$

将 $\Delta G_1\approx 0$、$\Delta G_2=0$，$\Delta G_3=RT\ln\dfrac{p^{\ominus}}{p_l^*}$代入，得

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(Br_2,g)=RT\ln\frac{p^{\ominus}}{p_l^*}$$

即 $$3.142\times 10^3 J\cdot mol^{-1}=8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 298.2K\times\ln\frac{100.0\times 10^3 Pa}{p^*}$$

解得 $$p^*=28.51kPa$$

(2) $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(Br_2)=\Delta_f H_m(Br_2,g)$，且可视为常数，应用克-克方程，得

$$\ln\frac{p^*(323.15K)}{28.51kPa}=\frac{30.71\times 10^3 J\cdot mol^{-1}}{8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{298.15K}-\frac{1}{323.15K}\right)$$

$$p^*(323.15K)=74.41kPa$$

(3) 沸点即是蒸气压等于外压的温度，可由克-克方程求出。因题已给出气、液态溴的热容与温度的关系式，所以不可把 $\Delta_{vap}H_m^{\ominus}$ 视为常数。

$$\begin{aligned}\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(T)&=\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(298.15K)+\int_{298.15K}^{T}\Delta C_p dT\\&=30.71\times 10^3 J\cdot mol^{-1}+\\&\int_{298.15K}^{T}[(30.96+0.0042T/K)-(71.17+0.0042T/K)]J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}dT\\&=(42693-40.21T/K)J\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

将上式代入克-克方程$\dfrac{d\ln p}{dT}=\dfrac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$，并积分得

$$\int_{p^*(298.15K)}^{p^*(T)}d\ln p=\int_{298.15K}^{T}\frac{(42693-40.21T/K)J\cdot mol^{-1}}{RT^2}dT$$

即 $$\ln\frac{100.00\times 10^3 Pa}{28.057\times 10^3 Pa}=-\frac{42693J\cdot mol^{-1}}{8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298.15K}\right)-\frac{40.21J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}{8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\ln\frac{T}{298.15K}$$

解得 $$T=333K$$

例 19. 已知 CO_2 的临界温度为 304.3K，临界压力为 $73p^{\ominus}$，三相点为 216.6K、

5.11$p^{\ominus}$，其摩尔体积$V_m(g) > V_m(l) > V_m(s)$

（1）请画出CO_2的相图（示意图），并表明各区相态；

（2）室温常压下迅速地把储有液态CO_2的钢瓶的阀门打开，出来的CO_2为何种状态？

（3）缓慢打开阀门，出来的CO_2处于什么状态？

（4）估计在什么温度范围内CO_2能以液态出现？

解：（1）由题意绘出相图，见图3.10

（2）迅速打开阀门，压力突然减至1$p^{\ominus}$，系统近似绝热膨胀，温度下降，将使一部分CO_2转化为CO_2（s）（实验室中干冰制备即是根据这一原理），当然大部分还是成为气体喷出。

（3）缓慢打开阀门，系统经历一恒温蒸发过程，如CO_2的流量不大，出来的CO_2压力为$p^{\ominus}$、温度为298K，应为气态

（4）从相图可以看出，CO_2以液态存在的条件是：T为216.6～304.3K，压力为5.11$p^{\ominus}$～73$p^{\ominus}$。

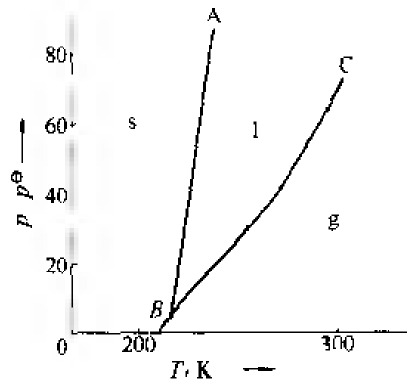


图3.10

例20. 已知苯与甲苯可形成理想液态混合物，且两者均不溶于水，60℃时苯、甲苯及水的饱和蒸气压分别为53.33kPa、18.67kPa及20.00kPa。现在60℃下对物质的量之比为3:2:5的苯、甲苯与水的混合气体进行加压，试计算：

（1）多大压力时开始有液相出现，液相组成如何？

（2）多大压力时三者同时为液相？

（3）多大压力气体能全部液化？此时液相与最后一点气相的组成如何？

解：（1）由二组分理想液态混合物的气液平衡相图不难看出，形成理想液态混合物的二组分，无论是气化还是液化，二组分都同时由一相进入另一相，只是气液两相组成不同。所以，将本题的系统加压时，或者先出现水，或者先出现苯-甲苯的液相。由于水与苯、甲苯完全不互溶，因此与溶液成平衡的气相中，水的分压即为水的饱和蒸气压。

假设水先达到饱和出现液相，此时

$$p(H_2O) = p^*(H_2O) = 20.00\text{kPa}$$

又

$$p(H_2O) = py(H_2O)$$

所以

$$p = p(H_2O)/y(H_2O) = 20.00\text{kPa}/0.5 = 40.00\text{kPa}$$

假设先出现的是苯-甲苯液相混合物，则此时

$$p(\text{苯}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯})$$

$$p(\text{甲苯}) = p^*(\text{甲苯})x(\text{甲苯}) = p^*(\text{甲苯})[1-x(\text{苯})]$$

而

$$\frac{p(\text{苯})}{p(\text{甲苯})} = \frac{y(\text{苯})}{y(\text{甲苯})} = \frac{3}{2}$$

所以

$$\frac{p^*(\text{苯})x(\text{苯})}{p^*(\text{甲苯})[1-x(\text{苯})]} = \frac{3}{2}$$

即

$$\frac{53.33\text{kPa}\cdot x(\text{苯})}{18.67\text{kPa}[1-x(\text{苯})]} = \frac{3}{2}$$

解得

$$x(\text{苯}) = 0.344$$

此时

$$p(\text{苯}) + p(\text{甲苯}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) + p^*(\text{甲苯})[1-x(\text{苯})]$$

$$= 53.33\text{kPa} \times 0.344 + 18.67\text{kPa} \times 0.656$$
$$= 30.58\text{kPa}$$

因为 $p(\text{苯}) + p(\text{甲苯}) = p[y(\text{苯}) + y(\text{甲苯})]$

所以 $p = \dfrac{p(\text{苯}) + p(\text{甲苯})}{y(\text{苯}) + y(\text{甲苯})} = \dfrac{30.58\text{kPa}}{0.5} = 61.16\text{kPa}$

计算结果表明析出水所需压力低，因此加压时先出现水，即加压至40.00kPa时出现水。

（2）继续加压时水不断析出，水蒸气的压力始终为20.00kPa，但随着外压增加，苯与甲苯的分压逐渐升高，它们的分压和达到30.58kPa时，便与水同时出现，此时

$$p = p(H_2O) + [p(\text{苯}) + p(\text{甲苯})] = (20.00 + 30.58)\text{kPa} = 50.58\text{kPa}$$

（3）当气体全部液化时，一相为水，另一相为苯-甲苯理想液态混合物，其组成为

$$x(\text{苯}) = \frac{n(\text{苯})}{n(\text{苯}) + n(\text{甲苯})} = \frac{3}{3+2} = 0.6$$

此时 $p(H_2O) = 20.00\text{kPa}$

$$p(\text{苯}) + p(\text{甲苯}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) + p^*(\text{甲苯})[1 - x(\text{苯})]$$
$$= 53.33\text{kPa} \times 0.6 + 18.67\text{kPa} \times 0.4$$
$$= 39.47\text{kPa}$$

根据分压定律可算得气相组成

$$y(\text{水}) = \frac{p(\text{水})}{p} = \frac{20.00\text{kPa}}{59.47\text{kPa}} = 0.336$$

$$y(\text{苯}) = \frac{p(\text{苯})}{p} = \frac{53.33\text{kPa} \times 0.6}{59.47\text{kPa}} = 0.538$$

$$y(\text{甲苯}) = \frac{p(\text{甲苯})}{p} = \frac{18.67\text{kPa} \times 0.4}{59.47\text{kPa}} = 0.126$$

例 21. 已知101.3kPa下 Ca 和 Na 的熔点分别为810℃和98℃；二者在1150℃以上为完全互溶的熔液；在1000℃时部分互溶，此时两相的质量百分组成为含 Na 33%和含 Na 82%；710℃时含 Na 14%与93%的两液相与固体 Ca 平衡共存；Ca 与 Na 不生成化合物，固态也不互溶，低共熔点为97.5℃。请绘出相图，并标明各区相态。

解： 根据题意，1150℃为最高临界温度。1000℃有一对部分互溶的液相，其相点 a 含 Na 33%，相点 b 含 Na 82%，在710℃时有一条一固两液共存的相线，固体为 Ca (s)，液相相点 c 含 Na 14%，相点 d 含 Na 93%。连 cabd；使最高温度为1150℃。Ca 的熔点为图中 A 点，温度为810℃，连 Ac，得 Ca 的凝固点下降曲线。Ca 与 Na 不生成化合物，有一低共熔点，温度为97.5℃。在此温度下有一条两固（Ca、Na）一液三相线，表示为 FG。延长曲线 abd 交 FG 于 e 点。Na 的熔点为98℃，表示为图中 B 点。连 Be 得 Na 的凝固点下降曲线。至此相图绘制完毕，见图 3-11。各区相态标在图中。

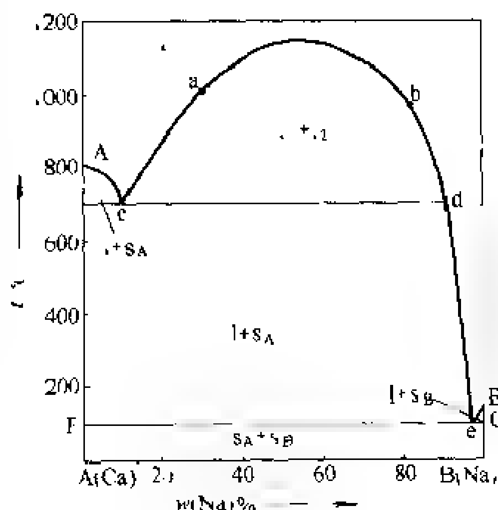


图 3-11

例 22. 下表列出以不同比例构成的 A、B 二组分液态系统冷却时的转折温度及停顿温度，请作出冷却

曲线及相图。

编号	n_A/n_B	转折温度/K	停顿温度/K	编号	n_A/n_B	转折温度/K	停顿温度/K
1	纯 A		1273	7	4∶6	1273	973
2	9∶1	1228	1073	8	3∶7	1023	973 773
3	8∶2	1173	1073	9	2∶8	823	773
4	7∶3	1173	1073	10	1∶9	823	773
5	6∶4	1273	1073	11	纯 B		873
6	5∶5		1373				

解：见图 3-12。需要指出：8 号步冷曲线有两个水平段，说明此系统降温过程中先后与两条三相线相交，将两条三相线分别表示为 ef、an，且 $x_B(f)>0.7$、$x_B(a)<0.7$，又知 7 号在 500℃ 时不出现水平段，所以 $0.6<x_B(a)<0.7$。

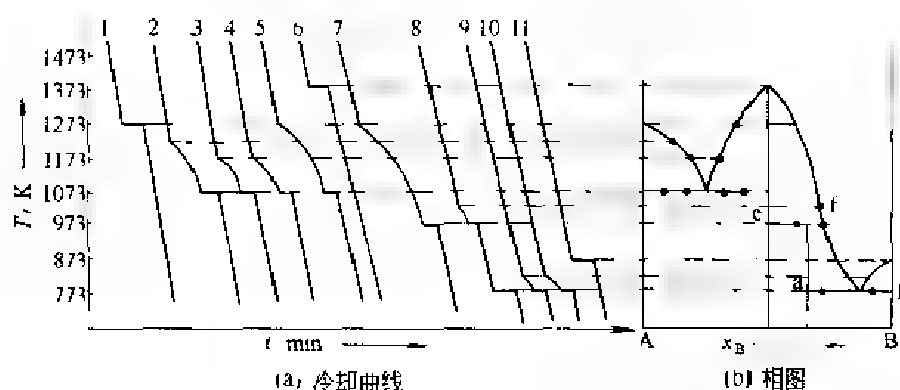


图 3-12

例 23. 已知101325Pa 下 A 与 B 的熔点分别为 500℃ 和 800℃，A 与 B 可形成固体化合物 AB(s)，该化合物在 400℃ 时分解为 $AB_2(s)$ 和 $x_B=0.40$ 的液相。$AB_2(s)$ 在 600℃ 分解为B(s)和 $x_B=0.55$ 的液相，该系统有一低共熔点，温度为 300℃，组成为 $x_B=0.10$。请：

(1) 作出相图；

(2) 计算将组成为 $x_B=0.20$ 的液态混合物冷却到接近 300℃，然后再交替使用分离加热的手段，最多可得多少纯 B?

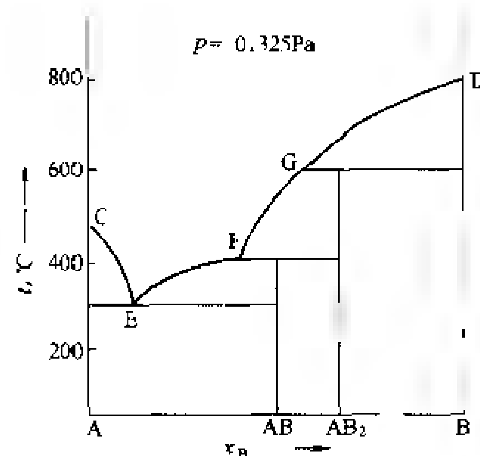


图 3-13

解：(1) 相图见图 3-13。

(2) 为获得最多的 B，每次分离都应在接近三相线的温度下进行。将 120mol 组成为 $x_B=0.20$ 的系统降温到接近 300℃，则

$$\frac{n_{AB,s}}{n}=\frac{n_{AB,s}}{120\text{mol}}=\frac{0.20-0.10}{0.50-0.20}$$

$$n_{AB,s}=30\text{mol}$$

将所得到的 AB(s) 加热到温度刚刚超过 400℃，AB(s) 分解为液相组成为 x_F 的液相及 $AB_2(s)$，则

$$\frac{n_{AB_2,s}}{n}=\frac{n_{AB_2,s}}{30\text{mol}}=\frac{0.50-0.40}{0.67-0.50}$$

$$n_{AB_2,s}=11\text{mol}$$

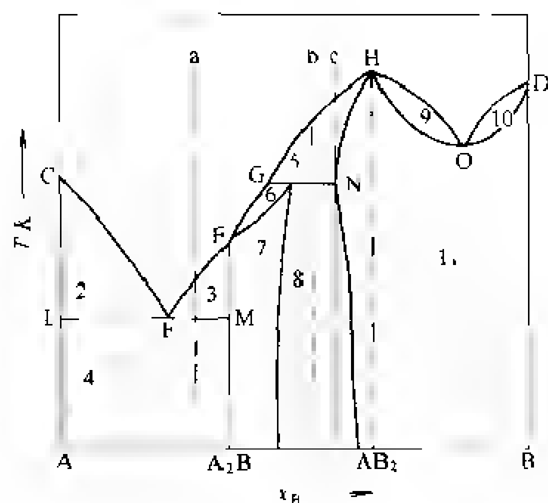


图 3 14

将 11mol $n_{AB_2,s}$加热到 600℃，分解为 B(s)及 G 点所对应的液相，则

$$\frac{n_{B,s}}{n} = \frac{n_B}{11mol} \quad \frac{0.67 - 0.55}{1.00 \quad 0.67}$$

$$n_{B,s} \quad 3mol$$

例 24. 图3 14为 AB 二组分在 101 325kPa 下的固 液平衡相图，请：

(1) 标出各区存在的相；

(2) 绘出 a、b、c 三点所对应物系的冷却曲线并说明冷却过程中的相态变化；

(3) 说明相图中哪些情况下自由度为零。

解： (1) 各区相态列入下表

区	相态	区	相态	区	相态
1	l	5	$l + s_\alpha$	9	$l + s_\gamma$
2	$l + s_A$	6	$l + s_\beta$	10	$l + s_\gamma$
3	$l + s_{A_2B}$	7	s_β	11	s_γ
4	$s_A + s_{A_2B}$	8	$s_\alpha + s_\beta$		

α 为 A_2B 与 AB_2 形成的以 AB_2 为主体的固熔体；β 为 A_2B 与 AB_2 形成的以 A_2B 为主体的固熔体；γ 为 AB_2 与 B 形成的固熔体。

(2) 冷却曲线见图 3 15

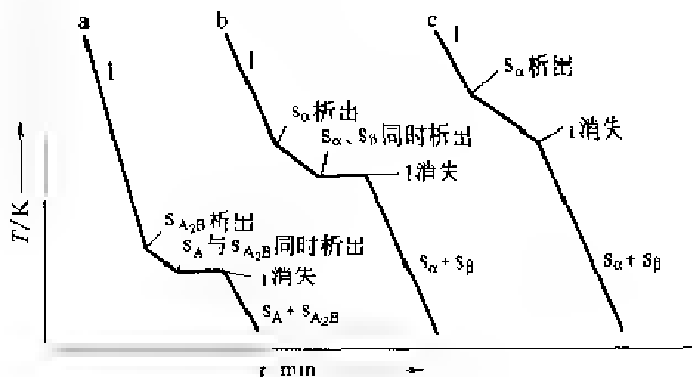


图 3-15

注意，C 点冷却至三相线所对应的温度时，液相全部转变为 α 固熔体，故不能建立三相平衡，冷却曲线无水平段。

(3) 答案见下表

自由度为零的点或线	相 态	f 计算
C（A 的熔点）	$l_A + s_A$	
D（B 的熔点）	$l_B + s_B$	$f = C - P + 1$
E（A_2B 的熔点）	$l_{A_2B} + s_{A_2B}$	$= 1 - 2 + 1$
H（AB_2 的熔点）	$l_{AB_2} + s_{AB_2}$	$= 0$
O（AB_2 与 B 的最低熔点）	$l + s_\gamma$	
LEM 线	$l + s_A + s_{A_2B}$	$f = C - P + 1$
GN 线	$l + s_\alpha + s_\beta$	$= 2 - 3 + 1 = 0$

例 25. 图3-16为水-盐二组分系统相图，请：

(1) 指出各区相态；

(2) 指出各区、EF 线、FGH 线、G 所在垂线的自由度；

(3) 叙述 a 所代表的溶液在温度 T 下等温蒸发的相态变化

解： (1)、(2) 列于下表

区、线、点	相态	f	区、线、点	相态	f
1	l	2	8	l + s($B\cdot H_2O$)	1
2	l + s(H_2O)	1	9	s($B\cdot 2H_2O$) + s($B\cdot H_2O$)	1
3	l + s($B\cdot 4H_2O$)	1	10	s($B\cdot H_2O$) + s(B)	1
4	s(H_2O) + s($B\cdot 4H_2O$)	1	EF 线	l + s($B\cdot 2H_2O$)	1
5	l + s($B\cdot 4H_2O$)	1	FGH	l + s($B\cdot 2H_2O$) + s($B\cdot H_2O$)	0
6	l + s($B\cdot 2H_2O$)	1	G 所在线	s($B\cdot 2H_2O$)	1
7	s($B\cdot 4H_2O$) + s($B\cdot 2H_2O$)	1			

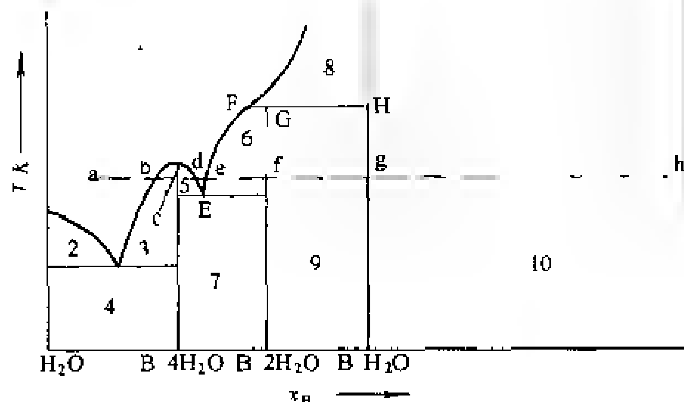


图 3-16

(3) a 所代表的溶液恒温蒸发时，物系点沿 a-b-c-d-e-f-g-h 变化。a 点为不饱和溶液，等温蒸发至 b 点时，溶液对 $B\cdot 4H_2O$ 饱和，出现 $B\cdot 4H_2O$ 结晶。在 b 至 c 段，溶液与固体两相平衡共存，且随着蒸发进行，液相减少，固相增多，到达 c 点，液相消失，全部转变为固相。越过 c 点，$B\cdot 4H_2O$ 固体又开始溶解，系统内 $B\cdot 4H_2O$(s) 与液相共存，到达 d 点，$B\cdot 4H_2O$(s) 全部溶解，de 段为单液相区，在 e 点 $B\cdot 2H_2O$ 饱和而析出，到 f 点，液相消失，全部转变为 $B\cdot 2H_2O$ 固体。越过 f 点，出现 $B\cdot H_2O$(s)，到 g 点，$B\cdot 2H_2O$(s) 消失，全部变为 $B\cdot H_2O$(s)。越过 g 点，出现 B(s)，到 h 点时，$B\cdot H_2O$(s) 消失，全部为 B(s)。

例 26. 三组分两两部分互溶系统相图见图3-17。

(1) 指出各区相态；

(2) 当系统点为 x 时，系统以哪几相存在？这几相的物质量之间有什么关系？

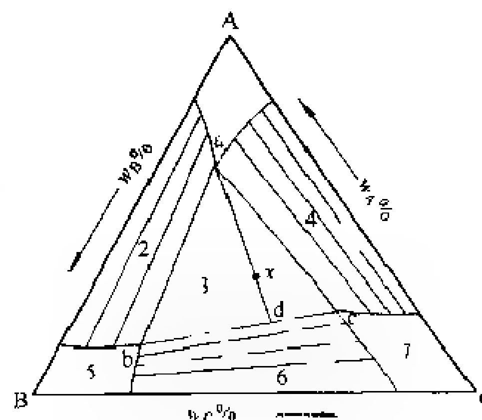


图 3-17

解： (1) 图中 1、5、7 区为单液相区；2、4、6 区为有一对共轭溶液的两相区；3 区为三相区，三相分别是以 a、b、c 三点表示其组成的三个饱和溶液。

(2) 当系统点为 x 时，系统以 a、b、c 三个饱和溶

液共存，三相物质的量符合杠杆规则。在 a 与 x 之间连一直线并与对边交于 d（也可连 bx、cx），则

$$\frac{n_b+n_c}{n_a}=\frac{\overline{ax}}{\overline{xd}}$$

$$\frac{n_b}{n_c}=\frac{\overline{cd}}{\overline{bd}}$$

$$n_a+n_b+n_c=n$$

3.4 习　　题

1. 判断正误

(1) 根据亨利定律表达式 $p_B=k_x x_B$，因 $x_B=1$ 时 $p_B=k_x$，故亨利常数的意义可理解为纯溶质的蒸气压。　（　）

(2) 由不同组分组成溶液时，系统的熵值总是增大的，而吉布斯函数总是减小的。　（　）

(3) 稀溶液的沸点一定高于纯溶剂的沸点。　（　）

(4) A、B 两液体完全互溶，其中 A 组分对拉乌尔定律有不大的正偏差，则 $\gamma_A>1$。　（　）

(5) 若 A、B 二组分混合物中 A 为易挥发组分，则 $x_A(g)>x_A(l)$。　（　）

(6) 若 A、B 二组分液态混合物中 A 对拉乌尔定律发生正（或负）偏差，则在一般情况下 B 组分也发生同样的偏差，只有少数例外。　（　）

(7) 若溶液中溶质服从亨利定律，则溶剂必服从拉乌尔定律。　（　）

(8) 溶质难挥发的稀溶液的凝固点一定低于纯溶剂的凝固点。　（　）

(9) 纯物质的沸点及熔点均随压力增大而增大。　（　）

(10) 对多组分系统，物种数会因思考问题的方法而异，组分数却是一定的。　（　）

2. 填空

(1) 如果在水中加入少量乙醇，则溶液的蒸气压将会________，水的蒸气压将会________，沸点将________，冰点将________。

(2) 一定温度下某溶液的组成一定，若对其中 B 组分选择不同的标准态，则 μ_B________，$\mu_B^\ominus$________，a_B________，γ_B________。（填改变或不变）

(3) 若对挥发性溶质 B 的活度作如下两种规定

$$① \lim_{x_B\to 1} a_B = x_B \qquad ② \lim_{x_B\to 0} a'_B = x_B$$

则按这两种规定所求得的活度值是________的，按第一种规定，a_B 与 p_B 的关系为________；按第二种规定为________，因此 a_B 与 a'_B 的比值为________。

(4) 二组分能形成恒沸混合物时，只有在________条件下，该恒沸混合物才有恒定的组成。

(5) 由 A、B 组成的二组分溶液，其凝固点比纯 B 凝固点高的条件是________________。

(6) 已知汞、苯、氧化亚汞及氩的三相点温度及压力分别为 −38.88℃ 和 1.693×10^{-7} kPa、5.465℃ 和 4.813kPa，277℃ 和 57.33kPa，−180.2℃ 和 68.74kPa，如在大气压力为

61.33kPa 的高原地区加热上述物质，将直接发生升华的是________。

(7) 若 A、B 两组分可形成三种稳定的化合物，定压下将 A B 的溶液冷却时最多可同时析出________个固相。

(8) 通常所见的三相共存的水________三相点；处于三相点的水，若加压，则________相消失；若减压，则________相消失；若升温，整个系统变为________；若降温，整个系统变为________。

(9) 把任意量的 $N_2(g)$、$H_2(g)$ 与 $NH_3(g)$ 于 723K 时放入压力为 300×10^5Pa 的压力反应器内，达到平衡后，其中的化学物种数为________；组分数为________；相数为________；自由度数为________。若原先只充入 $NH_3(g)$，使其反应，则上述各量分别为________，________；________；________。

(10) $CHCl_3$-CH_3COCH_3 双液系具有最高恒沸点，在 $p^\ominus$ 下，恒沸混合物含 21.5% CH_3COCH_3，78.5% $CHCl_3$（均为质量百分数，下同），现将含 18.5% $CHCl_3$ 的 $CHCl_3$-CH_3COCH_3 液态混合物系统进行分馏，馏出物为________，剩余物为________。

3. 已知298.2K 下，9.47%的硫酸溶液的密度为 $1.0603\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。求该硫酸溶液中硫酸的物质的量分数（$x$），质量摩尔浓度（$b$）及物质的量浓度（$c$）。

4. 设苯和甲苯可形成理想液态混合物，293.2K时将 1.00mol 苯与 1.00mol 甲苯混合，求混合过程的 ΔV、ΔH、ΔC_p、ΔG 及 ΔS。

5. 某温度时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的 21 倍，A 与 B 可形成理想液态混合物，若气相中 A 与 B 的物质的量分数相等，试确定液相组成。

6. 298K下 A、B、C 三种有机溶剂可形成理想液态混合物。1mol A 与 3mol B 混合，总蒸气压为 101.325kPa。2mol A 与 2mol B 混合，总蒸气压大于 101.325kPa，但向其中加入 6mol C（$p_C^* = 81.06$kPa）可使总蒸气压降低到 101.325kPa。求 298K 下纯 A 与纯 B 的饱和蒸气压。

7. 实验测得 A、B 二组分液态混合物的正常沸点为 60℃，若与液相呈平衡的气相中仅含 A、B 两物质的蒸气，且可视为理想气体，求气相组成及 60℃ 下纯 B 的饱和蒸气压。已知 60℃时纯 A 的饱和蒸气压为 53.3289kPa，以纯物质为标准态，各组分的活度系数分别为 1.3 和 1.6，A 的活度为 0.6。

8. 136.7℃ 时纯氯苯（A）及纯溴苯（B）的饱和蒸气压分别为 115.0572kPa 和 60.3950kPa。设氯苯与溴苯形成理想液态混合物，其蒸气可视为理想气体。在 136.7℃ 下对组成为 $y_A = 0.800$ 的氯苯溴苯混合蒸气进行加压，刚出现液体时压力及液相组成为多少？气相消失时压力及最后一点气体的组成为多少？

9. 水和乙酸乙酯不完全互溶，310.75K 下两液相达到平衡时，一相中含质量百分含量为 6.75%的酯，另一相含 3.79%的水。假定拉乌尔定律适用于每相中的溶剂，试计算：

(1) 气相中水与乙酸乙酯的分压；

(2) 总蒸气压。

已知 310.75K 时纯乙酸乙酯及纯水的蒸气压分别为 22.131kPa 和 6.399kPa，乙酸乙酯和水的摩尔质量分别为 $88.10\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $18.01\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

10. CO_2 的压力为 101325Pa，20℃ 和 40℃ 下，1kg 水中可分别溶解 CO_2 0.0386mol 和 0.0227mol，如用只能承受 202650Pa 压力的瓶子装含有 CO_2 的饮料，则在 20℃ 下充装时，CO_2 的最大压力为多少才能保证这种瓶装饮料可在 40℃ 下存放？假设溶质服从亨利定律。

11. 293.2K下，当O_2、N_2、Ar的压力分别为101.325kPa时，每100g水中分别可溶解3.11×10^{-3}dm^3 O_2，1.57×10^{-3}dm^3 N_2，3.36×10^{-3}dm^3 Ar。现在293.2K和101.325kPa下，使空气与水充分振荡达到饱和，然后将水煮沸，收集被赶出气体，并干燥之。求所得干燥气体的组成。假设空气中各组分的物质的量分数为N_2 78%；O_2 21%；Ar 0.94%，其他组分可不计。

12. 300K时液态A与B的蒸气压分别为37329Pa和22651Pa，2mol A与2mol B混合后总压力为50650Pa，蒸气组成为$y_A=0.600$，假设蒸气为理想气体。

(1) 求液态混合物中A、B的活度系数；

(2) 求$\Delta_{mix}G$

13. 20℃下，CCl_4在水中的溶解度是0.080g/100g水。设水不溶于CCl_4，纯CCl_4的活度系数为1，求水中CCl_4的活度系数

14. 在273K和101.325kPa下，使1dm^{3}空气分别通过乙醇和乙醚，发现乙醇损失掉0.0335g，而10g乙醚还残留有8.936g。乙醚和乙醇的摩尔质量分别为46.05g·mol^{-1}和74.12g·mol^{-1}，求二者在此条件下的蒸气压。

15. 使50dm^{3}干燥空气缓慢地通过盛有250kg水的绝热烧瓶，其初温为298K，求水的终温。已知水的气化热为44.0kJ·mol^{-1}，热容为75.5J·mol^{-1}，298K时水蒸气压为3167.15Pa。

16. 某含有非挥发性溶质的稀水溶液在271.7K时凝固，求

(1) 该溶液的正常沸点；

(2) 298.2K时的蒸气压［该温度$p^*(H_2O)=31674.2$Pa］；

(3) 298.2K时的渗透压（假设溶液为理想稀溶液）。

已知$K_f=1.86$K·kg·mol^{-1}，$K_b=0.52$K·kg·mol^{-1}

17. 333.8K时，苯的蒸气压为53330Pa，溶入一定量不挥发有机物后，蒸气压下降至51460Pa。已知纯苯的熔点为278.8K，摩尔熔化热为105900J·mol^{-1}。问该溶液中的苯在什么温度开始凝固？若有机物在苯中发生缔合或解离，凝固点又将怎样？

18. 100g水中溶解29g NaCl，该溶液在373K时的蒸气压为82.925kPa，求373K时该溶液的渗透压。已知此时水的比容为1.043dm^3·kg^{-1}。

19. 在100g水中溶入摩尔质量为0.110kg·mol^{-1}的非挥发物(1) 2.22g，沸点升高0.105K，若再溶入某挥发物(2) 2.16g，沸点又升高0.107K，试求：

(1) 未知物的摩尔质量及水的摩尔气化热；

(2) 该液态混合物在298K的蒸气压（设为理想液态混合物）。

20. 80℃时，甲胺在水中的溶解度比在$CHCl_3$中大8.49倍，在1000cm^{3}含甲胺的氯仿中(1) 每次用200cm^{3}水萃取4次；(2) 每次用400cm^{3}水萃取2次，问两种情况下残留甲胺的质量百分数分别为多少？

21. $CaCO_3$固体在高温下分解为CaO(s)和CO_2(g)。

(1) 若在定压的CO_2气中将$CaCO_3$加热，实验证明在一定温度范围内$CaCO_3$不分解；

(2) 若保持CO_2压力恒定，实验证明只有一个温度能使$CaCO_3$和CaO的混合物不发生变化。

试根据相律解释上述事实。

22. 指出下列平衡系统的组分数、相数及自由度数。

(1) $Ca(OH)_2(s)$ —— $CaO(s)+H_2O$;

(2) A 与 B 形成的二组分凝聚系统在转熔点发生转熔反应;

(3) $CaSO_4$ 饱和溶液;

(4) 5g $NH_3(g)$通入 1dm^3 水中，常温常压下与其蒸气平衡;

(5) $NH_4Cl(s)$ 于抽空容器中达分解平衡;

(6) $NH_4Cl(s)$ 于含少量 $NH_3(g)$的容器中达分解平衡;

(7) Na^+、Cl^-、K^+、NO_3^-、H_2O (l) 达平衡;

(8) NaCl(s)、KCl(s)、$NaNO_3(s)$ 与 $KNO_3(s)$的混合物与水平衡;

(9) 含 KNO_3 和 NaCl 的水溶液与水达渗透平衡;

(10) 含$CaCO_3(s)$、CaO(s)、O_2 的系统与氧和氮的混合气体达渗透平衡。

23. 已知固态苯与液态苯的蒸气压公式为:

$$\ln(p_s/\text{Pa}) = -\frac{5320}{T/\text{K}} + 27.57; \quad \ln(p_l/\text{Pa}) = -\frac{4108}{T/\text{K}} + 23.23$$

试估三相点的温度、压力及 $\Delta_{fus}H_m$、$\Delta_{fus}S_m$。

24. 计算298K、标准压力的空气中水的蒸气压。已知同温下纯水的蒸气压为3167.15Pa，摩尔体积为 $18.06\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，假定空气在水中的溶解可忽略不计，水蒸气可视为理想气体。[提示：外压对蒸气压影响的公式为$\ln\frac{p_2^*}{p_1^*}=\frac{V_m(l)}{RT}(p_2-p_1)$]。

25. 实验测得液体镓在1302K 和 1427K的蒸气压分别为 1.33Pa 和 13.33Pa，求 1427K、$p^\ominus$ 下 1molGa (l) 气化时的 $\Delta_{vap}H_m^\ominus$、$\Delta_{vap}G_m^\ominus$ 和 $\Delta_{vap}S_m^\ominus$。

26. 已知苯、甲苯的摩尔质量、正常沸点及气化热分别为$78\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$、80℃、$385\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$和$92\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$、110℃、$368.2\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，且二者可形成理想液态混合物。现有 100g 苯与 200g 甲苯的混合液于 100℃、101.3kPa 下达成气-液平衡，求此系统的气、液相组成和气相物质的量。

27. 利用下列数据画出低温时 N_2 的相图：在 4.7116×10^8Pa 和 44.5K 时有 α、β、γ 三种晶体共存，在三相点处 $\Delta_\alpha^\beta V_m = 0.165\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_\beta^\gamma V_m = 0.208\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_\beta^\alpha V_m = 0.043\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，相应的熵变分别为 $1.25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$、$5.88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$、$4.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

28. 图3-18为 C 的相图。请指出:

(1) O 点的意义及自由度;

(2) OA、OB、OC 线的意义及自由度;

(3) 常温常压下石墨与金刚石何者稳定;

(4) 2000K 下，加多大压力才能使石墨转变为金刚石?

(5) 在任意给定的温度下石墨与金刚石何者密度大?(已知 $\Delta_{石}^{金}H_m<0$)

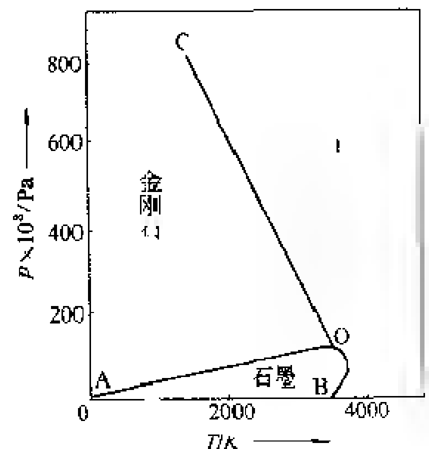


图 3-18

29. A、B 两组分液相完全互溶，已知 $p_A^*<p_B^*$，且 A 对拉乌尔定律有很大正偏差。若将组分为 a 的该溶液进行分馏，是否可将纯 A 蒸出？为什么?

30. 将组成为 $x_乙=0.500$ 的乙醇与丙酮所形成的理想液态混合物 10.0mol 在 101.325kPa 下进行蒸馏，所收集的

90℃以下的馏出物在外压为142.16kPa时泡点为90℃，已知90℃时乙醇和丙酮的饱和蒸气压分别为158.6kPa和76.54kPa，假设蒸气可视为理想气体，试计算：

(1) 所收集的流出液的组成；

(2) 蒸馏瓶内残留液的组成；

(3) 被蒸出的乙醇的物质的量。

31. A、B两液体能部分互溶，等压下测得下述实验数据：

T/K	w_1/%	w_2/%	T/K	w_1/%	w_2/%
273.2	30	94	303.2	53	84
283.2	37	90	313.2	64	80
293.2	45	87			

注：w_1、w_2为B物质在共存两相中的质量分数

(1) 做出该系统的等压相图；

(2) 确定该系统的临界溶解温度 T_C；

(3) 298.2K下将0.060kg的纯B与0.040kg的纯A相互混摇，计算静置后两液层的组成与质量；

(4) 指出将组成为80%B的系统1kg从323.2K冷却到283.2K过程中系统相态如何变化。

32. A与B能形成两种化合物A_2B和AB_2，A的熔点比B低，A_2B的相合熔点介于A和B之间；AB_2的不相合熔点介于A和A_2B的熔点之间，请画出T-x图，并标明各相态。

33. 图3-19为A、B二组分气-液平衡相图（p=101325Pa）。

(1) 指出各区相态；

(2) 将组成为x_A=0.60的系统在敞开容器中加热，确定沸点及气相组成；

(3) 若将上述混合物1mol在密闭容器中加热到45℃，指出存在相的组成及各相的量。

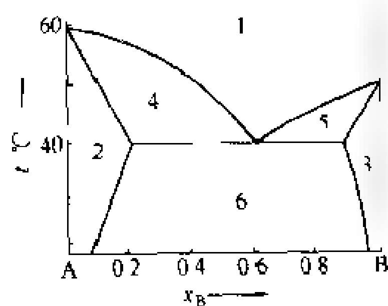


图3-19

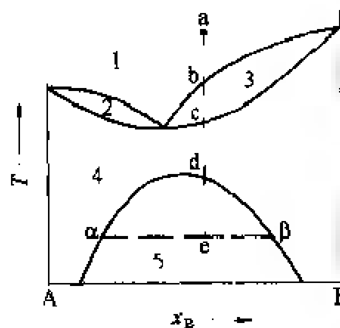


图3-20

34. 图3-20为A、B二元系统气-液平衡相图，请：

(1) 标出各区相态及自由度；

(2) 若系统点为a，指出冷却过程中系统相态变化及至e点时系统存在的相及其量关系。

35. 图3-21为A、B二组分凝聚系统相图，请：

(1) 标出各区存在的相；

(2) 指出所有三相平衡线上的相及自由度；

(3) 做出O、P、Q三点的冷却曲线。

36. A、B的熔点分别为700℃和950℃，A与B能形成固体化合物A_2B，它在800℃时分解成组分为$x_B=0.25$的液相和纯B。系统中有一低共熔点，温度为600℃，组成为$x_B=0.20$。A与B形成的固熔体组成如下：

t/℃	600	500	400
x_B	0.15	0.10	0.05

（1）做出相图；

（2）指出各区相态及自由度；

（3）将100mol组成为$x_B=0.18$的液相冷却到600℃，计算当液相消失后，剩下的两固相物质的量。

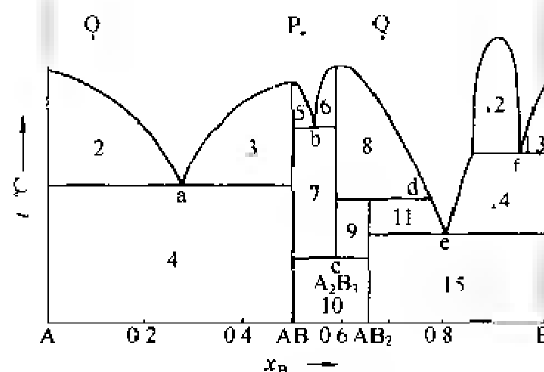


图3.21

37. 已知25℃时KNO_3和$NaNO_3$在纯水中的溶解度分别为42.6g/100g水和52.2g/100g水。当质量组成为31.3% H_2O，28.9% KNO_3，39.8% $NaNO_3$时，三相平衡，没有水合物或复盐生成，请据此做出KNO_3-$NaNO_3$-H_2O系统在25℃时的三角坐标相图，并标出各区存在的相及点、线、面的自由度。

3.5 参考答案

1. (1) (2) + (3) (4) + (5) (6) + (7) + (8) − (9) − (10) +

2. (1) 上升；下降；下降；下降 (2) 不改变，改变；改变；改变。(3) 不等的；$p_B=p_B^* a_B$；$p_B=k_B a_B$；k_B/p_B^*。(4) 恒定的外压 (5) 析出的固体为固熔体，且B组分在固熔体中的物质的量分数小于它在液相中的物质的量分数。(6) 氯固体 (7) 2 (8) 不一定是；气相；液固；气相；固相。(9) 3，2，1，1；3，1，1，0 (10) 丙酮；恒沸混合物

3. $x=0.0189$；$b=1.067\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$；$c=1.024\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

4. $\Delta V=0$；$\Delta H=0$；$\Delta C_p=0$；$\Delta G=n\Delta G_m=nRT\sum x_B\ln x_B=-3.38\text{kJ}$；$\Delta S=-\Delta G/T=11.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。

5. 联立$p_A=py_A=p_A^* x_A=21p_B^*(1-x_B)$，$p_B=py_B=p_B^* x_B$及$y_A=y_B$可解得$x_B=0.955$，$x_A=0.045$。

6. 1mol A与3mol B混合时有：$101.325\text{kPa}=(1/4)p_A^*+(3/4)p_B^*$…① 2mol A、2mol B及6mol C混合时有：$101.325\text{kPa}=(2/10)p_A^*+(2/10)p_B^*+(6/10)\times81.06\text{kPa}$…②，联立①、②，解得$p_A^*=192.52\text{kPa}$，$p_B^*=70.93\text{kPa}$。

7. $x_A=a_A/\gamma_A=0.46$，$y_A=p_A^* a_A/p=0.32$，$y_B=1-y_A=0.68$，$p_B^*=p_B/a_B=(p-p_A)/(\gamma_B x_B)=(p-p_A^* a_A)/(\gamma_B x_B)=80.46\text{kPa}$。

8. 刚出现液体时，气相组成$y_A=0.800$，联立$p_A=p_A^* x_A=py_A$及$p_B=p_B^*(1-x_A)=p(1-y_A)$，解得$x_A=0.714$，$x_B=0.286$，$p=97.43\text{kPa}$；气相消失时，$x_A'=0.800$，$p=p_A+p_B=p_A^* x_A+p_B^*(1-x_A)=104.12\text{kPa}$，$y_A=p_A/p=0.884$，$y_B=(1-y_A)=0.116$。

9. 由水相求得$p_{水}=p_{水}^* x_{水}=6306\text{Pa}$，由酯相算得$p_{乙}=p_{乙}^* x_{乙}=18531\text{Pa}$，$p=p_{水}+p_{乙}=24837\text{Pa}$。

10. 20℃下$k_1=p_B/b_B=101325\text{Pa}/0.0386=2.625\times10^6\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$；40℃下$k_2=p_B/b_B=101325\text{Pa}/0.0227=4.464\times10^6\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$。按题意要求，要使40℃下，$p_1=k_2 b_B<202650\text{Pa}$，则$b_B<0.0454\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，故20℃时$p<k_1 b_B=119175\text{Pa}$。

11. $k(O_2)=\dfrac{101325\text{Pa}}{101325\text{Pa}\times3.11\times10^{-6}\text{m}^3/(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times293.2\text{K})\times0.100\text{kg}}$

$=7.84\times10^7\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$；

$k(N_2) = \frac{101325Pa}{101325Pa \times 1.57 \times 10^{-6}m^3/(8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 293.2K) \times 0.100kg}$
$= 1.55 \times 10^8 Pa \cdot mol^{-1} \cdot kg$;

$k(Ar) = \frac{101325Pa}{101325Pa \times 3.36 \times 10^{-6}m^3/(8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 293.2K) \times 0.100kg} = 7.26 \times 10^7 Pa \cdot mol^{-1} \cdot kg$ 与空气振荡，$b(O_2) = p(O_2)/k(O_2) = 2.71 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$；$b(N_2) = p(N_2)/k(N_2) = 5.09 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$，$b(Ar) = p(Ar)/k(Ar) = 0.131 \times 10^{-4} mol \cdot kg^{-1}$。以1kg溶液为基准，所收集干燥气体的组成为 $y(O_2) = n(O_2)/[n(O_2) + n(N_2) + n(Ar)] = b(O_2)/[b(O_2) + b(N_2) + b(Ar)] = 0.342$，$y(N_2) = 0.647$，$y(Ar) = 0.017$

12. (1) $a_A = p_A/p_A^* = py_A/p_A^* = 0.814$，$a_B = py_B/p_B^* = 0.894$；$\gamma_A = a_A/x_A = 1.69$，$\gamma_B = a_B/x_B = 1.79$ (2) $\Delta_{mix}G = \sum_B n_B RT\ln a_B = 1.58 \times 10^3 J$。

13. $\mu(CCl_4)(T,p,l) = \mu^*(CCl_4, l, p) + RT\ln a(CCl_4)$，$CCl_4$ 溶于水达平衡时 $\mu(CCl_4)(T,p,l) = \mu^*(CCl_4)(T,p,l)$，所以 $a(CCl_4) = 1$，$\gamma = a/x = 1.07 \times 10^4$。

14. 挥发掉乙醇在273K,101 325kPa下所占的体积 $V(醇) = nRT/p = 1.630 \times 10^{-5}m^3$，混合气体中 $p(醇) = py(醇) = p\frac{V(醇)}{V(醇)+V(空)} = 1625Pa = p^*(醇)$，同理求得 $p^*(醚) = 24kPa$。

15. $n(空) = pV/RT = 2.043mol$，通水后的混合气体中 $p(H_2O) = p^*(H_2O) = py(H_2O) = p\frac{n(H_2O)}{n(H_2O)+n(空)}$，将数据代入得 $n(H_2O) = 0.0659mol$，由 $n(H_2O) \cdot \Delta_{vap}H_m = \frac{250 \times 10^{-3}kg}{18.02 \times 10^{-3}kg \cdot mol^{-1}} \cdot C_{p,m}(298K - T)$ 解得 $T = 295K$。

16. (1) 由 $\Delta T_f = K_f b_B$，$\Delta T_b = K_b b_B$ 得 $\Delta T_b = (K_b/K_f)\Delta T_f = 0.42$，$T_b = (373.2 + 0.42)K = 373.6K$ (2) $b_B = \Delta T_f/K_f = 0.806mol \cdot kg^{-1}$，$x_B = b_B/(b_B + 1000/18) = 0.0143$，$p = p_A = p_A^* x_A = 90.36kPa$ (3) 以1000g稀溶液为基准，$\Pi = c_B RT \approx b_B \cdot kg \cdot dm^{-3} \cdot RT = 1.998 \times 10^6 Pa$。

17. $x(苯) = p(苯)/p^*(苯) = 0.9649$，由 $\ln x_A = -\frac{\Delta_{fus}H_m^*(苯)}{R(T_f^*)^2}\Delta T_f$ 得 $\Delta T_f = 2.18K$，$T_f = 276.6K$ 若有机物发生缔合，凝固点将高于276.6K；反之，则低于276.6K。

18. 由 $a(H_2O) = \frac{p(H_2O)}{p^*(H_2O)}$ 及 $\Pi = -\frac{RT}{V_m}\ln a(H_2O)$ 得 $\Pi = -\frac{RT}{V_m}\ln\frac{p(H_2O)}{p^*(H_2O)} = 3.31 \times 10^7 Pa$。

19. (1) 联立 $\Delta T_{b,1} = K_b b_B = K_b \frac{m_B/M_{B,1}}{m(H_2O)}$ 及 $\Delta T_{b,2} = K_b b_{B,2} = K_b \frac{m_{B,2}/M_{B,2}}{m(H_2O)}$ 得 $M_{B,2} = 0.105kg \cdot mol^{-1}$，$K_b = 0.52K \cdot kg \cdot mol^{-1}$，由 $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap}H_m^*}$ 得 $\Delta_{vap}H_m = 40.08kJ \cdot mol^{-1}$。(2) 将水的沸点 T，p 及 $\Delta_{vap}H_m$ 代入克-克方程可求得 $p^*(H_2O)(298K) = 3901Pa$ 则 $p = p^*(H_2O)x(H_2O) = 3874Pa$。

20. $K = C(CHCl_3)/C(H_2O) = 1/(8.49 + 1) = 0.105$，由萃取公式 $\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$ 得：(1) $m_1/m_0 = 1.42\%$；(2) $m_2/m_0 = 4.35\%$。

21. (1) 设 $CaCO_3$ 不分解，$f = C - P + 1 = (S - R - R') - P + 1 = (2 - 0 - 0) - 2 + 1 = 1$，此自由度就是温度，表明实验事实与相律相符。(2) $CaCO_3$ 分解，$f = (S - R - R') - P + 1 = (3 - 1 - 0) - 3 + 1 = 0$，说明系统中 $CaCO_3(s)$、CO_2、$CaO(s)$ 达平衡时无变量，温度一定。

22. (1) 2, 3, 1 (2) 2, 3, 1 (3) 2, 2, 2 (4) 2, 2, 2 (5) 1, 2, 1 (6) 2, 2, 2 (7) 4, 1, 5 (8) 5, 5, 2 (9) 3, 2, 4 (10) 3, 4, 2。

23. 由三相点时 $p_s = p_l$ 解得 $T = 279.3K$，$p = 5014Pa$。分别将所给 $\ln p - T$ 关系式与克-克方程 $\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$ 比较得 $\Delta_{sub}H_m = 44204J \cdot mol^{-1}$，$\Delta_{vap}H_m = 34150J \cdot mol^{-1}$，$\Delta_{fus}H_m \approx \Delta_{sub}H_m - \Delta_{vap}H_m = 10080J \cdot mol^{-1}$，$\Delta_{fus}S_m = \Delta_{fus}H_m/T = 36.1J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

24. p^* [illegible] 3172 [illegible]

25. 由克-克方程求 [illegible] H_m [illegible] 252kJ·mol [illegible]；在 1427K 下设计过程

$$[illegible] \xrightarrow{\Delta G_1} (r, g, p^*) \xrightarrow{\Delta G_2} (r, g, p)$$

ΔG [illegible]，ΔG [illegible] ΔG_2 [illegible] p^* [illegible] 106kJ·mol [illegible]；ΔS [illegible] ΔH [illegible] 1021 [illegible] K [illegible]

26 由克-克方程求出 101℃ 时 p^*(苯) [illegible] 1.754×10^5Pa，p^*(甲苯) $= 7.599 \times 10^4$Pa，由 $p = p^*$(苯) [illegible] p^*(甲苯) [illegible] x(苯) 求得液相组成 x(苯) [illegible] 0.253，x(甲苯) $=$ 0.747，气相组成 y(苯) [illegible] p^*(苯) x(苯) [illegible] p [illegible] 0.438，[illegible](甲苯) [illegible] 0.562，系统 n(总) $= n$(苯) $+ n$(甲苯) [illegible] 3.456mol，x(苯，总) [illegible] 0.371，由 [illegible]，解得 n [illegible] 1.25mol，n_g [illegible] 2.20mol

27. 由 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ 求得各两相平衡线的斜率，再作相图，见图 3.22。

图 3.22

图 3.23

28. (1) O 点，[illegible]金、石 与 [illegible] 三相平衡共存，f [illegible] 0 (2) OA 线为石墨与金刚石间相变温度随压力变化曲线；OB 线为石墨熔点随压力变化曲线，OC 线为金刚石熔点随压力变化曲线，线上 f [illegible] (3) 常温常压下石墨为热力学稳定相态。(4) p [illegible] 65×10^8Pa (5) ρ(金) $> \rho$(石)。

29. 不能。该系统 T-x 图上有最低恒沸点，进行蒸馏时蒸出的为恒沸混合物。

30. (1) 90℃ 以下收集到的馏出物组成以 x 表示，则 $142.16\text{kPa} = p^*_乙 x_乙 + p^*_丙(1 - x_乙)$，解得 $x_乙 = 0.799$，$x_丙 = 0.201$ (2) 残留组成以 $x'_乙$ 表示，因残留液在 90℃，101.325kPa 下与其蒸气建立平衡，所以 $p^*_乙 x'_乙 + p^*_丙(1 - x'_乙) = 101325\text{Pa}$，解得 $x'_乙 = 0.302$，$x'_丙 = 0.698$。(3) $\frac{n_{馏出}}{n_{残留}} = \frac{n_{馏出}}{n - n_{馏出}} = \frac{x_乙 - x'_乙}{x_乙 - x_乙}$ [illegible] $= \frac{0.500 - 0.302}{0.799 - 0.500}$，解得 $n_{馏出} = 3.98$mol，被馏出的乙醇为 $n_乙 = n_{馏出} x_乙 = 3.98 \times 0.799 = 3.18$mol

31. (1) 根据题给数据可得等压相图，见图 3.23 (2) 由图上查得临界溶解温度约为 315.7K。(3) 系统组成为 60% B，由图上查得两液相的相点为 48% B 和 86% B，由杠杆规则 $\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{m_\alpha}{0.100 - m_\alpha} = \frac{86\% - 60\%}{60\% - 48\%}$，解得 $m_\alpha = 0.068$kg，$m_\beta = (0.100 - 0.068)$kg $= 0.032$kg (4) 冷却过程中的相态变化为：323.2K 时，系统为单液相，冷却到 313.2K 开始分层，由 313.2K 至 283.2K 系统为两液相

32. 题中没有说明 AB_2 在不相合熔点分解时的液相组成，因此，相图可能有两种情况，见图 3.24。各区相态已标在图中

33. (1) 1 区：气相，2 区：[illegible](B 溶于 A)，3 区：l_2(A 溶于 B)；4 区：$g + l_2$；5 区：$g +$ [illegible]，6 区，

l_f+l_s （2）40℃时沸腾，气相组成为 y 0.60 （3）由相图查得相点为 x_B 0.15，$x_{gB}=0.50$；由 $\frac{n_g}{n}$ $\frac{n_g}{n_l+n_g}=\frac{x_B-x_B}{x_{gB}-x_B}$ 解得 n 0.71mol，n_g 0.29mol。

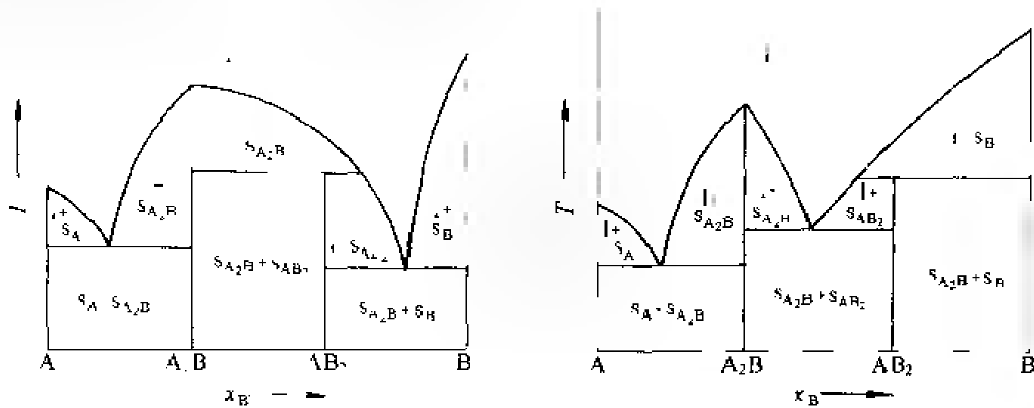


图 3 24

34. （1）1区：f 2，g；2区 3区：f 1，g+l；4区：$f=2$，l；5区：$f=1$，l+l_2。（2）连ae与相图中曲线交于b、c、d，a点时系统为气相，冷却至b点温度开始有液相出现，到c点，气相消失，全部为液相，继续降温至d点，液相开始分层，到达e点时两液相的组成分别为 x_α、x_β（过e点作与横坐标平行的直线与溶解度曲线交于α、β），两相物质的量关系为 n_α/n_β eβ αe。

35.（1）各区相列于下表

区	相	区	相	区	相
1	l	6	$l+S_{A_2B_3}$	11	$l+S_{AB_2}$
2	$l+S_A$	7	$S_{AB}+S_{A_2B_3}$	12	l_1+l_2
3	$l+S_{AB}$	8	$l+S_{A_2B_3}$	13	$l+S_B$
4	S_A+S_{AB}	9	$S_{A_2B_3}+S_{AB_2}$	14	l_2+S_B
5	$l+S_{AB}$	10	$S_{AB}+S_{AB_2}$	15	$S_B+S_{AB_2}$

（2）a所在线 $l_a \rightleftharpoons S_A+S_B$ d所在线 $S_{A_2B_3}+l_d \rightleftharpoons S_{AB_2}$

b所在线 $l_b \rightleftharpoons S_{AB}+S_{A_2B_3}$ e所在线 $l_e \rightleftharpoons S_{AB_2}+S_B$

c所在线 $S_{A_2B_3} \rightleftharpoons S_{AB}+S_{AB_2}$ f所在线 $l_2 \rightleftharpoons l_1+S_B$

在三相线上 f 0

（3）见图3 25

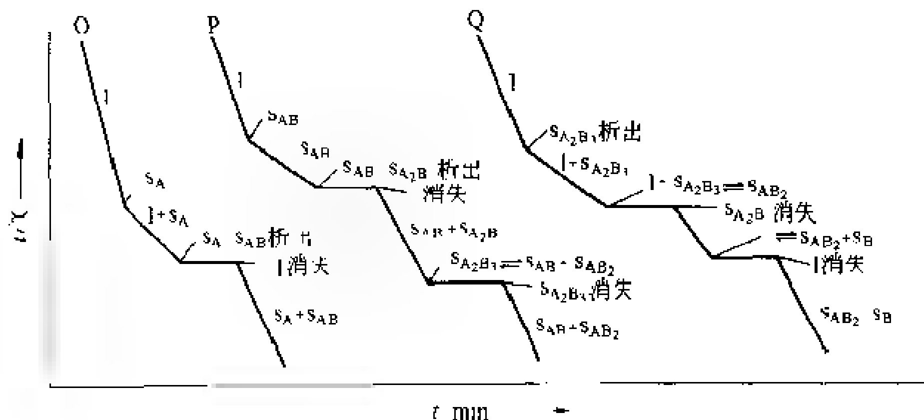


图 3 25

36. (1) 做出相图（见图 3-26）

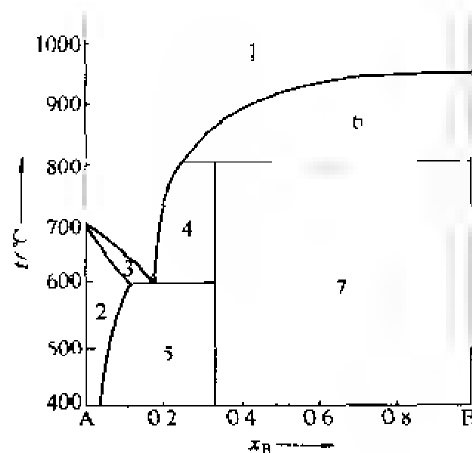


图 3-26

(2) 各区相及自由度

区	相	f
1	l	2
2	s_α 固熔体	2
3	$l+s_\alpha$	1
4	$l+s_{A_2B}$	1
5	$s_\alpha+s_{A_2B}$	1
6	$l+s_B$	1
7	$s_{A_2B}+s_B$	1

(3) $\frac{n_\alpha}{n_{A_2B}}=\frac{n_\alpha}{100\text{mol}-n_\alpha}=\frac{0.33-0.18}{0.18-0.15}$，$n_\alpha=83.6$mol，$n_{A_2B}=16.4$mol。

37. 将溶解度以质量百分浓度表示，则 KNO_3 的溶解度为 $\frac{46.2}{100+46.2}=31.6\%$，$NaNO_3$ 的溶解度为 $\frac{52.2}{100+52.2}=34.3\%$。据 KNO_3、$NaNO_3$ 的溶解度及三相点组成分别做出 E、F、O 点，连 OB、OC、OE、OF 即得 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O 系统的三角坐标图，见图 3-27。在定温、定压下作图，$f=C-P=3-P$。1 区：l，$f=2$；2 区：$l+s_B$，$f=1$；3 区：$l+s_C$，$f=1$；4 区：$l+s_B+s_C$，$f=0$；OF、OE 线为两相平衡线 $f=1$；OB、OC 线为三相平衡线 $f=0$，O 点为三相点 $f=0$。

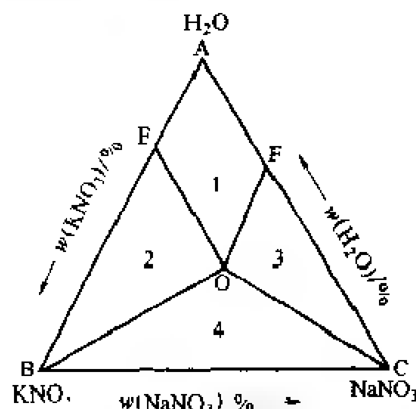


图 3-27

第 4 章　量子力学基础知识

4.1　主要内容辨析

4.1.1　主要内容简介

由经典力学到量子力学，经过了一个有意义的发展阶段。

1900～1905 年，从普朗克提出辐射能量量子化的概念，成功的解释了黑体辐射现象，到爱因斯坦提出光子学说，成功地解释了光电效应，解决了电磁辐射的能量量子化问题。

1911～1913 年，卢瑟福为解释 α 粒子轰击金属箔片时观察到的现象，提出电子围绕原子核转动的行星式原子模型。该模型与经典物理学理论相矛盾，也无法解释原子光谱现象。波尔联想到氢原子光谱公式和普朗克的量子化概念，综合卢瑟福的原子模型提出原子结构波尔理论，解释了氢原子光谱和类氢离子的光谱。确立了原子的能级现象，肯定了实物粒子组成的系统内也存在能量量子化现象。

1924～1927 年，德布罗意提出物质波的假设，把波动性和粒子性联系起来，预言可以用电子的衍射实验证明电子波的存在，后来为戴维逊和革末的单晶体电子衍射实验和汤姆生的多晶电子衍射实验所证实。海森堡提出的测不准关系指出具有波动的粒子不能同时有精确的坐标和动量，宣告经典力学的处理方法对微观粒子的运动完全不适用。薛定谔提出了描述微观粒子运动的波动方程，波恩在用波动力学处理散射粒子角分布问题时，提出波函数的统计解释。

量子力学的四个基本假定

假定一　处于定态的单一粒子系统的状态用波函数 $\Psi(x, y, z)$ 来描述，$|\Psi|^2 \mathrm{d}\tau$ 给出在体积元 $\mathrm{d}\tau$ 内粒子存在的几率。

假定二　对一个微观系统的每一可观测的力学量都对应着一个线性自轭算符。

假定三　若某一力学量 F 的算符作用于某一状态函数 Ψ 后等于某一常数 λ 乘以 Ψ，即 $\hat{F}\Psi=\lambda\Psi$，则这一微观系统的力学量 F 对 Ψ 所描述的状态就具有确定的数值 λ，λ 称为力学量算符 $\hat{F}$ 的本征值，Ψ 称为 $\hat{F}$ 的本征函数，该式称为 $\hat{F}$ 的本征方程。定态波函数 Ψ 满足定态薛定谔方程 $\hat{H}\Psi=E\Psi$。

假定四　若 Ψ_1、Ψ_2、…、Ψ_n 为某一微观系统的可能状态，由它们线性组合所得的 Ψ 也是该系统可能存在的状态。

$$\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2+\cdots+c_n\Psi_n=\sum c_i\Psi_i$$

c_1、c_2、…、c_n 为任意常数。Ψ 的这个性质称为态叠加原理。

设系统的波函数为 Ψ，某力学量算符为 $\hat{F}$，若 Ψ 不是 $\hat{F}$ 的本征函数，与 F 对应的力学量的平均值 $\langle F\rangle$ 定义为

$$\langle F\rangle=\int\Psi^*\hat{F}\Psi\mathrm{d}\tau\Big/\int\Psi^*\Psi\mathrm{d}\tau$$

4.1.2　量子力学解题方法

量子力学处理微观系统的一般步骤如下。

① 根据系统的物理条件写出其势能函数，进一步写出 H 及薛定谔方程。

② 解薛定谔方程，根据边界条件求得波函数 Ψ 和能量 E，对 Ψ 归一化处理。

③ 对 Ψ、$|\Psi|^2$ 等进行讨论，求各个对应状态的各种力学量的数值，了解系统的性质、联系实际问题，对所得结果加以应用

4.1.3 概念解析

算符 表示一种运算关系的符号，可以使一个函数变成另一个函数

线性算符 一个算符 α 如果对任何函数 μ 和 ν 都有

$$\alpha(\mu+\nu)=\alpha\mu+\alpha\nu$$

并且对任何常数 C 有 $\alpha C=C\alpha$ 则称此算符为线性算符。如 $\partial/\partial x$、$\partial^2/\partial x^2$ 都是线性算符，而 sin、cos、log 等均不是线性算符。

厄密算符 设 μ 和 ν 都是单值、连续和有限的函数，若算符 $\hat{F}$ 满足下式：

$$\int\mu^*\hat{F}\nu\mathrm{d}\tau=\int(\hat{F}\mu)^*\nu\mathrm{d}\tau$$

则称 A 为厄密算符或自轭算符。其中 $\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$，积分号表示对所有变数的整个区域积分、$\mu^*$ 和 $(\hat{F}\mu)^*$ 分别为 μ 和 $\hat{F}\mu$ 的共轭函数。厄密算符的一个很重要的性质就是其本征值为实数，属于厄密算符的不同本征值的两个本征函数相互正交。

哈密顿算符
$$\hat{H}=-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V(x,y,z)$$

其中 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 称为拉普拉斯算符。哈密顿算符是一个线性厄密算符，它由两部分组成，前一部分是动能算符，后一部分是势能算符，因此也称其为能量算符。哈密顿算符的本征值是系统的能量

波函数 描述微观系统运动状态的函数，与空间坐标（x，y，z）和时间 t 有关，其模的平方 $|\Psi^2|$ 描述时间 t 时粒子在空间出现的几率密度分布。波函数对于空间各点坐标是单值、有限的函数，而且它和它对空间坐标的一阶导数必须是连续的函数，符合这些条件的波函数称为品优函数

定态波函数和定态波动方程 不含时间的波函数称为定态波函数，定态波函数所服从的薛定谔方程即是定态波动方程，它的形式为 $\hat{H}\Psi=E\Psi$

定态 由定态波函数描述的状态称为定态，系指不随时间的改变而变化的状态，当体系处于定态时，粒子的总能量是守恒的。

正交归一化波函数 波函数 Ψ 模的平方对体积元 $\mathrm{d}\tau=\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 在全空间的积分等于1，即 $\int_{\text{全空间}}|\Psi|^2\mathrm{d}\tau=1$，称为归一化的波函数；如果描述不同状态的两波函数乘积对体积元在全空间的积分等于零，即 $\int_{\text{全空间}}\Psi_i\Psi_j\mathrm{d}\tau=0$（其中 $i\neq j$），则称这两个波函数是正交的。解定态薛定谔方程得到的波函数都是正交归一化的

基态、激发态和零点能 能量最低的状态称为基态。能量较高的状态称为激发态。按经典力学模型，粒子能量最小值为零。按量子力学模型，微观粒子的能量最小值不为零，这个能量的最小值叫做零点能。零点能即基态的能量。

多重态和多重度 当系统的两个以上的波函数具有相同的能级时，这样的能级称为多重的能级，它所对应的波函数则称为多重态，相应于同一能量值的波函数的数目（即多重态的

数目）就称为多重度。

几率和几率密度　量子力学采用波函数 Ψ 描述粒子的运动状态，$|\Psi(x,y,z,t)|^2$ 描述指定区域找到粒子的几率密度。$|\Psi(x,y,z,t)|^2 dxdydz$ 表示在时间 t，粒子的空间坐标在 x 到 $x+dx$，y 到 $y+dy$，z 到 $z+dz$ 范围内的几率。

4.2　主要公式及适用条件

4.2.1　德布罗意物质波关系式

$$E = h\nu,\quad p = h/\lambda$$

E、p 为粒子的能量和动量，ν、λ 为粒子波的频率和波长。

4.2.2　不确定关系式

$$\Delta x\Delta p_x \geqslant h \qquad \Delta y\Delta p_y \geqslant h \qquad \Delta z\Delta p_z \geqslant h$$

Δx、Δy、Δz 分别为粒子坐标 x、y、z 的不确定量，Δp_x、Δp_y、Δp_z 分别为粒子动量 p_x、p_y、p_z 的不确定量。

4.2.3　一维势箱中自由粒子运动的波函数及其能量分别为

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a};\ E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

a 为一维势箱长度，$n = 1,2,\cdots$

4.2.4　三维势箱中自由粒子运动的波函数及其能量分别为

$$\Psi_n(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}$$

$$E_n = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

a，b，c 分别为势箱的三个边长，$n_x,n_y,n_z = 1,\ 2,\cdots$。

4.2.5　刚性转子的转动能级为

$$E_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I},\ J = 0,1,2,\cdots$$

I 称为转动惯量，为

$$I = \sum m_i r_i^2$$

4.2.6　一维谐振子的振动能级为

$$E_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e \qquad v = 0,1,2,3\cdots$$

ν_e 为谐振子的固有频率，$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

4.3　例题解析

例 1. 光的波粒二相性有哪些实验根据？光究竟是一种波动还是一束粒子流？

答： 光电效应和康普顿散射实验都证实了光的粒子性。光既不只是一种波动，也不只是一束粒子流，它具有波动性和粒子性双重性质。在光的传播过程中，它主要表现为波动性；在光与其他粒子相互作用时，光表现出粒子性。

例 2. 电子的波动性可用什么实验来证实？这是不是说电子以波浪方式前进呢？

答：电子的衍射实验可以证实电子具有波动性。电子的波动性不同于机械波，就是说电子不是以波浪方式前进的，电子的波动性不像经典波那样代表物理量的波动，它是描述粒子在空间出现几率分布的几率波。

例 3. 波函数 Ψ 有何意义？它为什么要满足标准化条件？

答：经典物理学对物体运动状态可用坐标和动量来精确描述，也即是说可用坐标和动量来描述宏观物体运动的轨迹并能用它们推算各种力学量。但是在微观领域，粒子的波动性不可忽略，不能同时精确测定粒子的坐标和动量，因此不能像经典物理学那样描述粒子的运动状态。波函数就是量子力学用来描述粒子运动状态的函数，其模的平方 $|\Psi|^2$ 正比于物质波的强度，描述粒子在空间各点出现的几率密度。此外波函数 Ψ 还决定系统的能量、角动量以及其他一切性质。

所谓波函数的标准化条件，是指波函数必须是有限的、单值的、连续的。波函数有限指的是在全部空间中，任一点波函数 $\Psi(x,y,z)$ 的数值必须是有限值，否则波函数平方 $|\Psi|^2$ 是无限值，粒子出现几率是无限大，这在物理上是不合理的。而波函数是单值的，是指在空间任一点，波函数只能有一个数值，否则在空间一点附近的几率有不止一种数值，这在物理上也是不合理的。因为波函数服从的薛定谔方程是个二级微分方程，在数学上函数及其一级微分不连续时二级微分是没有意义的，所以波函数及其一级微分在全空间是一个连续函数。不仅如此，从物理上看，粒子在空间出现几率应该是连续变化的，所以波函数也应该是连续函数。

解方程得到的波函数，还应该满足归一化要求，即波函数必须是平方可积的，在全部空间的积分 $\int_{全空间}\Psi^*\Psi d\tau$ 为一个有限数，通常为1，即 $\int_{全空间}\Psi^*\Psi d\tau = 1$，因为在全部空间内找到粒子的几率为1。

例 4. 经典物理学在研究微观物体的运动时遇到哪些困难？举例说明之。如何正确对待旧量子论？

答：经典物理学在研究微观物体的运动时遇到的主要困难是不连续性即量子化和波动性。在经典物理学中一切物理量可以连续变化，但是微观领域里，能量、动量等物理量是不连续的，如在解决黑体辐射问题时，普朗克提出辐射能量量子化的假设才推出与实验曲线很好吻合的理论公式；爱因斯坦提出光子学说解释光电效应时进一步引用能量量子化概念，从而圆满地解释了实验现象。在波尔原子理论中不单电子是运动在能量分立的定态轨道中，定态轨道的角动量也是量子化的。经典物理学中物体的运动可用坐标和动量来准确描述，也既是说物体的运动有明确的轨道。然而微观物体具有波动性，其坐标和动量不能同时准确测定，即没有像宏观物体那样可以准确描述的运动轨道，如电子的衍射现象。由经典物理学得不到量子化的概念，旧量子论是做了某些物理量必须量子化的假定修改后的经典力学，它解释了一部分实验事实，如氢原子光谱。但是旧量子论只是唯象地承认原子是稳定的，不能解释原子为什么是稳定的；旧量子论人为地引进量子化条件，但是不能解释能级为什么量子化；在实际应用时不能计算谱线强度，不能解释氢原子光谱的精细结构，对于氢以外的光谱更是无能为力。虽然旧量子论存在问题和局限性，但它在解释氢原子光谱上取得的成功首次打开了人们认识原子结构的大门，而且它提出的原子能量的量子化、量子跃迁、频率条件等一些最基本的概念至今仍然是正确的，并在量子力学中被保留下来。

例 5. 电子兼具波动性的实验基础是什么？宏观物体有没有波动性？"任何微观粒子的运

动都是量子化的，都不能在一定程度上满足经典力学的要求"，这样说确切吗？

答： 电子衍射实验。根据德布罗意物质波的假设，宏观物体也具有波动性。宏观物体的波长非常小，根本观测不到，其波动性不影响对其运动轨迹的准确测量和描述，因此可以不考虑其波动性。

"任何微观粒子的运动都是量子化的，都不能在一定程度上满足经典力学的要求"的说法不确切。应该说在粒子的波动性很显著的场合，经典力学才无能为力。如在显像管中，可以通过电场控制电子的速度和运动方向，使电子打在荧光屏的指定位置，此时量子化效应不显著，电子的能量和运动速度可认为是连续变化的，经典力学的描述方法完全适用。而在原子中运动的电子，量子化效应非常显著，经典力学就不适用了。

例 6. 怎样描述微观粒子的运动状态？为什么？波函数有哪些重要的性质？为什么？

答： 由于微观粒子具有波动性，不能像经典力学那样用坐标和动量描述其运动状态（即轨迹），但微观粒子还具有波动性，因此可以用符合薛定谔方程的波函数来描述其运动状态。

波函数必须是单值的、连续的和平方可积的，标准的波函数还必须是归一化的。因为波函数不仅描述粒子的运动状态，其模的平方还描述粒子在整个空间出现几率的密度分布，由于粒子在空间各点出现的几率是有确定值且连续变化的，而且薛定谔方程中有波函数对坐标的二阶导数，它要求波函数及其一阶导数必须是连续的，否则二阶导数没有意义，因此波函数必须是单值的、连续的。波函数模的平方乘体积元的积分表示粒子在积分空间出现的几率，在全部空间出现的几率为一，因此波函数平方在全空间的积分应等于一，也就是说波函数是平方可积的，而且是归一化的。

例 7. 简述薛定谔方程得来的线索，求解该方程时应注意什么？

答： 实物粒子的定态具有量子化的特征，而经典的波动力学中有量子化特征的只有驻波。薛定谔在建立方程时，首先将微观系统的量子化问题与经典波动力学中的驻波用类比的方法联系起来，从而引出了定态薛定谔方程。求解该方程时，先要建立物理模型，正确地写出势能函数表示式和薛定谔方程，并注意解得的波函数应符合单值、连续和有限的条件，而且是正交归一化的。

例 8. 通过一维和三维势箱的解，可以得出哪些重要结论和物理概念？

答： 能量是量子化的，而且势箱的长度越小，量子化效应越显著，即相邻能级间隔越大。只有当势箱长度无限大时，能级间隔才为零，此时能量就是连续变化的。

粒子的最低能量不为零，即存在零点能。只有势箱长度非常大时，零点能才趋于零。

粒子在势箱内各点出现的几率不一样。即粒子没有轨道只有几率分布。

对应于能量为一确定值的系统，可以有多种不同的运动状态（即波函数），这些状态称为能量多重状态，能量多重状态的数目称为多重度。一维势箱中粒子的运动是非多重的；三维势箱中基态是非多重的，激发态是多重的。

例 9. 量子力学中算符和力学量的关系怎样？

答： 量子力学中每一个力学量对应一个力学量算符。如能量算符为

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2 + V(x,y,z)$$

动量算符：$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$；$\hat{p}_y = \frac{h}{i2\pi}\frac{\partial}{\partial y}$；$\hat{p}_z = \frac{h}{i2\pi}\frac{\partial}{\partial z}$

如果一个力学量算符作用于描述系统运动的波函数上等于一个常数乘以波函数，则该常

数为力学量可测定的确定值。如果某力学量 F 没有确定值，则可通过该力学量的算符和波函数计算对应力学量的平均值 $\bar{F}$：

$$\bar{F}=\frac{\int\Psi^{*}\hat{F}\Psi\,\mathrm{d}\tau}{\int\Psi^{*}\Psi\,\mathrm{d}\tau}$$

例 10. 波长相等的光子和电子其能量______（填"相等"或"不相等"）？

答： 不相等。

根据爱因斯坦的光子学说和德布罗意物质波的假设，光子和电子的能量均为 $E=h\nu$，但光子是以光速运动的，其频率 $\nu=c/\lambda$，电子的运动速度远小于光速，其频率为电子运动速度与电子波长的商。当光波长与电子波长相等时，光的频率远大于电子的频率，因此光的能量也大于电子的能量。

例 11. 立方势箱 Ψ_{211} 与 Ψ_{112} 是能量简并态，它们描述的______（填"是"或"不是"）同一状态？

解： 不是。Ψ_{211} 与 Ψ_{112} 描述的是能量相同的两种不同的状态，这两种状态对应的波函数不同，因此粒子在势箱中出现的几率密度分布不同，除能量外的其他物理量也可能不同。

例 12. Cl_2 解离为氯原子需要 3.97×10^{-19} J，能导致氯气光离解的最大光波波长为______。

解： 5.0×10^{-7} m

一个光子可导致一个氯分子解离，光子的能量必须足够大，即

$$h\nu\geq3.97\times10^{-19}\ \mathrm{J},$$

其中 ν 为光波的频率，$\nu=c/\lambda$。因此光波的波长

$$\lambda\leq\frac{hc(\mathrm{J\cdot m})}{3.97\times10^{-19}\ \mathrm{J}}=\frac{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}\times3.0\times10^{8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}}{3.97\times10^{-19}\ \mathrm{J}}$$

$$=5.0\times10^{-7}\ \mathrm{m}$$

例 13. 质量为 m 的微观粒子在箱长为 l 的一维势箱中，基态时粒子的能量为 E，当粒子处在 $\Psi(x)=2\sin\frac{\pi x}{l}+\sin\frac{4\pi x}{l}$ 的状态时，粒子的能量则为______E。在此状态下测量粒子能量为 E 的几率为______。

解： 4；0.8。

粒子处在 $\Psi(x)$ 状态下的平均能量为

$$\bar{E}=\frac{\int\Psi^{*}(x)\hat{H}\Psi(x)\mathrm{d}x}{\int\Psi^{*}(x)\Psi(x)\mathrm{d}x}=\frac{\int\left(2\sin\frac{\pi x}{l}+\sin\frac{4\pi x}{l}\right)\hat{H}\left(2\sin\frac{\pi x}{l}+\sin\frac{4\pi x}{l}\right)\mathrm{d}x}{\int\left(2\sin\frac{\pi x}{l}+\sin\frac{4\pi x}{l}\right)^{2}\mathrm{d}x}$$

$$=\frac{\int\left(2\sin\frac{\pi x}{l}+\sin\frac{4\pi x}{l}\right)\left(-\frac{h^{2}}{8\pi^{2}m}\right)\left(-\frac{2\pi^{2}}{l^{2}}\sin\frac{\pi x}{l}-\frac{16\pi^{2}}{l^{2}}\sin\frac{4\pi x}{l}\right)\mathrm{d}x}{\int4\sin^{2}\frac{\pi x}{l}\mathrm{d}x+\int\sin^{2}\frac{4\pi x}{l}\mathrm{d}x+\int2\sin\frac{\pi x}{l}\cdot\sin\frac{4\pi x}{l}\mathrm{d}x}$$

因基态能量 $E=\frac{h^{2}}{8ml^{2}}$，$\int_{0}^{l}\sin^{2}\frac{n\pi x}{l}\mathrm{d}x=\frac{l}{2}$，$\int_{0}^{l}\sin\frac{\pi x}{l}\cdot\sin\frac{4\pi x}{l}\mathrm{d}x=0$ 所以

$$\bar{E}=\frac{E\int\left(4\sin^{2}\frac{\pi x}{l}+16\sin^{2}\frac{4\pi x}{l}+34\sin\frac{\pi x}{l}\cdot\sin\frac{4\pi x}{l}\right)\mathrm{d}x}{\frac{4l}{2}+\frac{l}{2}}=E\,\frac{\frac{4l}{2}+\frac{16l}{2}}{\frac{5l}{2}}$$

$4E$

基态 E 对应的正交归一化的波函数为 $\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$

$\Psi(x)$ 归一化

$$\int \Psi^2(x)\,dx = \int \left(2\sin\frac{\pi x}{l} + \sin\frac{4\pi x}{l}\right)^2 dx = \frac{5l}{2}$$

归一化后的波函数为

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{5l}}\left(2\sin\frac{\pi x}{l} + \sin\frac{4\pi x}{l}\right) = \sqrt{\frac{4}{5}}\Psi_1(x) + \sqrt{\frac{1}{5}}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{4\pi x}{l}$$

粒子出现在基态 $\Psi(x)$ 的几率为 $\left(\sqrt{\frac{4}{5}}\right)^2 = 0.8$

例 14. 一个自由电子具有能量 1.6022×10^{-18}J，求其波长。

解： 质量为 m，能量为 E 的自由粒子，其势能为零，动能为 $T = 1.602\times10^{-18}$J

因动能 $T = \frac{mv^2}{2}$，所以速度 $v = \left(\frac{2T}{m}\right)^{1/2}$，又有动量 $P = mv$

可得德布罗意波长 $\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{(2mT)^{1/2}}$，其中 m 为电子的质量 $m = 9.11\times10^{-31}$kg

因此电子的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{6.626\times10^{-34}\,\text{J·s}}{\sqrt{2\times9.11\times10^{-31}\,\text{kg}\times1.6022\times10^{-18}\,\text{J}}} = 1.23\times10^{-9}\,\text{m}$$

例 15. 已知 α 粒子的质量为 6.65×10^{-27}kg，一个具有 8.011×10^{-13}J 能量的 α 粒子穿过原子时，可否用经典力学来处理？若设枪弹质量为 20g，飞行速度为 1000m·s^{-1}，求枪弹的德布罗意波长，并讨论有无必要用波动力学来处理。

解： α 粒子的质量为 $m = 6.65\times10^{-27}$kg，动能为 $\frac{1}{2}mv^2 = 8.011\times10^{-13}$J

运动速度为 $v = \sqrt{\frac{2\times8.011\times10^{-13}\,\text{J}}{6.65\times10^{-27}\,\text{kg}}} = 1.55\times10^7\,\text{m·s}^{-1}$

若假设 α 粒子的速度不确定量为 10%，即 $\Delta v_x = 1.55\times10^6\,\text{m·s}^{-1}$

根据不确定关系式 $\Delta x\cdot\Delta p_x \geq h = 6.626\times10^{-34}$J·s

可得坐标不确定量为 $\Delta x = \frac{h}{\Delta p} = \frac{h}{m\Delta v_x}$

$$= \frac{6.626\times10^{-34}\,\text{J·s}}{6.65\times10^{-27}\,\text{kg}\times1.55\times10^6\,\text{m·s}^{-1}} = 6.43\times10^{-14}\,\text{m}$$

坐标不确定量 Δx 为原子尺度（10^{-10}m）的 0.0643%，可以用经典力学处理。

质量为 20g 的枪弹，其动量 $p = mv$

根据德布罗意物质波的假设 $p = h/\lambda$，可得德布罗意波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626\times10^{-34}\,\text{J·s}}{20\text{g}\times10^{-3}\times1000\,\text{m·s}^{-1}} = 3.31\times10^{-35}\,\text{m}$$

$\lambda < l$，没有必要用波动力学来处理。

例 16. 试证明厄密算符的本征值是实数

证明：设算符 $\hat{A}$ 为厄密算符，ψ 是 $\hat{A}$ 属于本征值 λ 的本征函数，按照厄密算符的定义有

$$\int u^* \hat{A} u \mathrm{d}\tau = \int u (\hat{A} u)^* \mathrm{d}\tau$$

因 u 是属于本征值 λ 的本征函数 $\hat{A}u = \lambda u$，$(\hat{A}u)^* = \lambda^* u^*$

所以 $\lambda \int u^* u \mathrm{d}\tau = \int u^* \hat{A} u \mathrm{d}\tau = \int u (\hat{A} u)^* \mathrm{d}\tau = \lambda^* \int u u^* \mathrm{d}\tau$

有 $\lambda = \lambda^*$

λ 与其共轭复数 λ^* 相等，则 λ 必为实数

例 17. 粒子在一维势箱中运动，设 $\Psi(x) = A\sin(\pi x/a)$，求归一化常数 A

解： 将 $\Psi(x)$ 进行归一化，即 $\int_0^a \Psi^*(x)\Psi(x)\mathrm{d}x = 1$

因 $\Psi(x)$ 为实函数，因此 $\Psi(x) = \Psi^*(x)$，归一化可得

$$\int_0^a \Psi^*(x)\Psi(x)\mathrm{d}x = \int_0^a \Psi^2(x)\mathrm{d}x = \int A^2 \sin^2(\pi x/a)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{A^2 a}{2\pi}\left[\frac{\pi x}{a} - \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\cos\left(\frac{\pi x}{a}\right)\right]_0^a$$

$$= \frac{A^2 a}{2} = 1$$

$$A = \sqrt{2/a}$$

例 18. 若描述一维势箱中的粒子运动状态的波函数为 $\Psi(x) = Ax(a-x)$，则 $A = ?$ 粒子在何处几率最大？

解：

$$\int_0^a \Psi^2(x)\mathrm{d}x = \int A^2 x^2 (a-x)^2 \mathrm{d}x$$

$$= A^2\left(\frac{a^2 x^3}{3} - \frac{a x^4}{2} + \frac{x^5}{5}\right)\Big|_0^a = \frac{A^2 a^5}{30} = 1$$

$$A = \sqrt{30/a^5}$$

$|\Psi(x)|^2$ 描述粒子出现的几率，在 $\partial\Psi^2(x)/\partial x = 0$ 处粒子出现的几率极值

$$\frac{\partial \Psi^2(x)}{\partial x} = \frac{\partial[A^2 x^2 (a-x)^2]}{\partial x} = 2A^2 x(a-x)^2 - 2A^2 x^2 (a-x)$$

$$= 2A^2 x(a-x)(a-2x) = 0$$

解得 $x = 0$、$x = a$ 和 $x = a/2$

$x = 0$ 和 $x = a$ 时 $\Psi^2 = 0$，为极小值，$x = a/2$ 处，粒子出现的几率最大，为 $30/(16a)$

例 19. 计算（a）质量为 0.14884kg，速度为 $44.7\mathrm{m \cdot s^{-1}}$ 的棒球；（b）质量为 $0.911 \times 10^{-30}\mathrm{kg}$，速度为 $1 \times 10^6 \mathrm{m \cdot s^{-1}}$ 的电子的波长。

解： 棒球和电子的波长可由 $\lambda = \frac{h}{p}$ 求得

（a）棒球的动量 $p = mv$，则

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\mathrm{J \cdot s}}{0.14884\mathrm{kg} \times 44.7\mathrm{m \cdot s^{-1}}}$$

$$= 1.0 \times 10^{-34}\mathrm{m}$$

（b）电子的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\mathrm{J \cdot s}}{0.911 \times 10^{-30}\mathrm{kg} \times 1 \times 10^6 \mathrm{m \cdot s^{-1}}}$$

$$= 7.3 \times 10^{-10}\mathrm{m} = 0.73\mathrm{nm}$$

例 20. 氢原子光谱 H_α 线的波长为656.285nm，求光子的质量

解： 光子的质量 $m=\frac{h}{c\lambda}=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{3.0\times10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}\times656.285\times10^{-9}\mathrm{m}}$

$=3.37\times10^{-36}\mathrm{kg}$

例 21. 验证函数 $f=e^{ax}$ 和 $g=2\cos5x$ 是否是算符 $\hat{H}=-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2}{dx^2}$ 和 $\hat{p}=-\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dx}$ 的本征函数；若是，本征值是多少？

解： 用算符 $\hat{H}$、$\hat{p}$ 分别作用于函数 f 和 g 可得

$$\hat{H}f=-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2}{dx^2}e^{ax}=\left(-\frac{h^2}{8m\pi^2}\right)(a)\frac{d}{dx}e^{ax}=-\frac{a^2h^2}{8m\pi^2}f$$

f 是 $\hat{H}$ 的本征函数，本征值为 $-\frac{a^2h^2}{8m\pi^2}$

$\hat{p}f=-\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dx}e^{ax}=\left(-\frac{ih}{2\pi}\right)(a)e^{ax}=-\frac{iah}{2\pi}f$，$f$ 是 $\hat{p}$ 的本征函数，本征值为 $-\frac{iah}{2\pi}$

$$\hat{H}g=-\frac{h^2}{8m\pi^2}\frac{d^2}{dx^2}(2\cos5x)=\left(-\frac{h^2}{8m\pi^2}\right)(-25)2\cos5x=\frac{25h^2}{8m\pi^2}g$$

g 是 $\hat{H}$ 的本征函数，本征值为 $\frac{25h^2}{8m\pi^2}$。

$$\hat{p}g=-\frac{ih}{2\pi}\frac{d}{dx}(2\cos5x)=\frac{5ih}{2\pi}2\sin5x\neq\text{常数}\times g$$

g 不是 $\hat{p}$ 的本征函数。

例 22. 一个电子在 $l=1\mathrm{nm}$ 的线形共轭 π 键内运动，利用一维势箱模型计算电子的基态能量 E_1，由基态到最低激发态 E_2 的激发能是多少？电子吸收多大辐射频率的光辐射才能发生此跃迁？

解： 一维势箱内粒子的能级为 $E_n=\frac{h^2}{8ml^2}\cdot n^2$

其中 m 为粒子的质量，l 为势箱宽度，n 为量子数取值 1、2、3…。

将 h、l 和电子质量 m 代入得

$$E_1=\frac{(6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s})^2}{8\times0.911\times10^{-30}\mathrm{kg}\times(1\times10^{-9}\mathrm{m})^2}=6.03\times10^{-20}\mathrm{J}$$

$$E_2=4E_1=24.12\times10^{-20}\mathrm{J}$$

所需激发能 $\Delta E=E_2-E_1=18.09\times10^{-20}\mathrm{J}$

相应电子跃迁所需的辐射频率为

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}=\frac{18.09\times10^{-20}\mathrm{J}}{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}=2.73\times10^{14}\mathrm{s^{-1}}$$

例 23. 键长为 $l=1\mathrm{nm}$ 的线形共轭 π 键的分子，当此分子处于基态时，在（$l/4$，$3l/4$）范围内找到电子的几率是多少？当量子数 $n=10000$ 时，电子的波函数有多少个节点？电子在两个波函数 Ψ 和 Ψ_1 分别有 100 和 103 个节点，相应的能量 E 和 E_1 哪个较高？它们之间可有几个能级？

解： 把共轭 π 键中的电子看做一维势箱中运动的电子，其基态波函数为 $\Psi_1=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}$，$\Psi_1^2\mathrm{d}x$ 是电子在 x～$x+\mathrm{d}x$ 之间出现的几率，在（$l/4$，$3l/4$）范围内找到电子的几率

为：$\Psi_1 \quad \int_{a}^{3\ 4}\left(\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{\pi x}{l}\right)^2 dx \quad 0.818$

波函数的节点数等于 $n-1$，因此当量子数 $n=10000$ 时，对应波函数的节点数为

$$10000-1 \quad 9999$$

节点数越高，对应能级能量越高，因此 Ψ 的能量 E_i 比 Ψ_i 的能量 E 高。Ψ 的节点数为 100，相应量子数 i 101，Ψ 的节点数为 103，相应量子数 j 104，它们之间可有量子数为 102 和 103 的两个能级

例 24. 当一个重 1×10^{-27}g 的粒子处在一个 3×10^{-10}m 一维势箱中，从 $n=2$ 跃迁到 $n=1$ 的能级时，试估算出发射光的波长

解： 发射光子的能量应等于跃迁时两能级间的能量差

$$h\nu \quad E_2-E_1 \quad \frac{2^2h^2}{8mca^2} \quad \frac{1^2h^2}{8mca^2}$$

其中 a 为一维势箱的长度　可得 $\nu=\frac{3h}{8mca^2}$

$$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{8mca^2}{3h}=\frac{8\times(0.911\times10^{-30}\text{kg})(3\times10^{-10}\text{m})(3\times10^{8}\text{m s})}{3\times(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})}$$

$$=1\times10^{-7}\text{m}$$

例 25. 设波函数 $\Psi_1(x) \quad N_1(a^2-x^2)$ 和 $\Psi_2(x)=N_2x(a^2 \quad x^2)$ 在区间 $x=+a$ 和 x a 有定义，而在 x a 和 x $+a$ 为零，计算其归一化常数 N_1、N_2，并证明它们相互正交。

解： 根据归一化条件 $\int_{\infty}^{\infty}\Psi^2(x)dx \quad 1$，由于在 $a<x<+a$ 范围以外，波函数均为零，所以积分限可由 $-\infty\sim+\infty$ 改为 $a \quad +a$，即

$$\int_{\infty}^{\infty}\Psi_1^2(x)dx \quad \int_{a}^{+a}N^2(a^2-x^2)dx \quad \int_{a}^{+a}N_1^2(a^4 \quad 2a^2x^2+x^4)dx$$

$$N^2a^5\frac{16}{15}=1$$

可得 $N_1 \quad \sqrt{\frac{15}{16a^5}}$

$$\int_{\infty}^{\infty}\Psi_2^2(x)dx-\int_{a}^{+a}N_2^2x^2(a^2 \quad x^2)dx=\int_{a}^{+a}N_2^2(a^4x^2 \quad 2a^2x^4+x^6)dx$$

$$N_2^2a^7\frac{16}{105} \quad 1$$

可得 $N_2 \quad \sqrt{\frac{105}{16a^7}}$

$$\int_{\infty}^{\infty}\Psi_1(x)\Psi_2(x)dx-\int_{a}^{+a}N_1(a^2 \quad x^2)N_2x(a^2 \quad x^2)dx$$

$$N_1N_2\int_{a}^{a}(a^4x \quad 2a^2x^3+x^5)dx$$

$$=N_1N_2\left[\frac{1}{2}a^4x^2 \quad \frac{1}{2}a^2x^4+\frac{1}{6}x^6\right]_{a}^{+a} \quad 0$$

积分为零，两波函数正交

例 26. 容积为 3L 的立方势箱充有氧气，假设氧气是理想气体　求 37℃ 时氧分子的平均

动能，对分子这个状态，若3个量子数有同样数值，求 n_x

解：根据分子运动论分子的平均动能为

$$T=\frac{3kT}{2}=\frac{3\times1.3806\times10^{-23}\times310}{2}=6.42\times10^{-21}\text{J}$$

由于氧气是理想气体，分子间没有相互作用，因此势能为零，分子的能量等于动能，即 $E=T=6.42\times10^{-21}$ J。而立方势箱中运动的粒子的能量为

$$E=\frac{(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\cdot h^2}{8ma^2}$$

其中 a 为立方势箱的宽度，$a^3=3\times10^{-3}\text{m}^3$，$a=0.1442\text{m}$，$m$ 为氧分子的质量，

$$m=\frac{32\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}=5.31\times10^{-26}\text{kg}$$

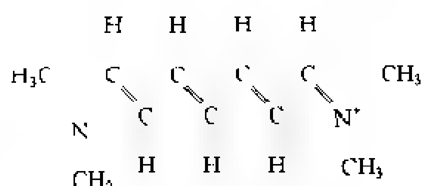
因3个量子数相同，$n_x^2+n_y^2+n_z^2=3n_x^2$，有 $\frac{3n_x^2\cdot h^2}{8ma^2}=6.42\times10^{-21}\text{J}$

$$3n_x^2=\frac{6.42\times10^{-21}\cdot8ma^2}{h^2}=\frac{6.42\times10^{-21}\times8\times5.31\times10^{-26}\times0.1442^2}{(6.626\times10^{-34})^2}$$

$$=1.293\times10^{20}$$

$$n_x=6.56\times10^9$$

例27. 若在下一离子中运动的π电子可用一维势箱近似地表示其运动特征：



估计这一势箱的长度 $l=1.3$nm，根据一维势箱的能级公式估算π电子跃迁时所吸收的光的波长

解：一维势箱中电子运动的能级公式为 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$

在上述离子中，7个C原子和2个N原子的相互平行并垂直于分子平面的 $2p$ 轨道可形成离域π轨道，其中每个C原子提供一个π电子，一个N原子提供孤对电子而另一个提供空轨道形成九个电子运动于九个原子之间的离域π键。用一维势箱近似估算的能级为 $E_1=\frac{h^2}{8ml^2}$、$E_2=\frac{4h^2}{8ml^2}$、$E_3=\frac{9h^2}{8ml^2}$、$E_4=\frac{16h^2}{8ml^2}$、$E_5=\frac{25h^2}{8ml^2}$、$E_6=\frac{36h^2}{8ml^2}$…等，相应于9个轨道，每个轨道上占据两个自旋相反的电子，共有8个电子占据能级分别为 E_1、E_2、E_3 和 E_4 的成键轨道，第9个电子占据能量为 E_5 的非键轨道。π电子跃迁时，由 E_5 轨道跃迁到 E_6 轨道上，所吸收光的能量为

$$h\nu=E_6-E_5=\frac{36h^2}{8ml^2}-\frac{25h^2}{8ml^2}=\frac{11h^2}{8ml^2}$$

相应的波长为

$$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{c\cdot8ml^2}{11h}=\frac{3.0\times10^8\times8\times9.11\times10^{-31}\times(1.3\times10^{-9})^2}{11\times6.626\times10^{-34}}$$

$$=507\text{nm}$$

例 28. 若 $\Psi_1, \Psi_2, \cdots, \Psi_n$ 是系统的 n 个可能状态，对应于相同的能量 E，试证明，它们的任意线性组合

$$c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n$$

也是系统的一个可能状态，对应于相同的能量 E

证明： 设 $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n$

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n)$$
$$= c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 + \cdots + c_n\hat{H}\Psi_n$$

因 $\Psi_1, \Psi_2, \cdots, \Psi_n$ 是系统的 n 个可能状态，对应于相同的能量 E，所以

$$\hat{H}\Psi_1 = E\Psi_1,\ \hat{H}\Psi_2 = E\Psi_2,\ \cdots,\ \hat{H}\Psi_n = E\Psi_n,$$

带入上式得

$$\hat{H}\Psi = c_1E\Psi_1 + c_2E\Psi_2 + \cdots + c_nE\Psi_n = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n)$$
$$= E\Psi$$

因此 Ψ（即 $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \cdots + c_n\Psi_n$）也是系统对应于能量 E 的一个可能状态。

4.4 习　题

1. 小球的质量为2mg，确定其重心位置能准确到 2×10^{-5}m，小球的速度不准确值为__________。

2. 一粒质量为0.000010g 的沙子，以 1.0×10^{-2}m/s 的速度运动时，其德布罗意波长为__________。

3. 算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数是 $\Psi = 8e^{5x}$，其本征值为__________。

4. 算符 $\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2$ 的本征函数是 $\Psi = x\exp(-ax^2)$，其本征值为__________。

5. 一维势箱中运动的自由粒子，其基态能量随势箱宽度增大而__________（填增大、不变或减小）。

6. 对于一维势箱中运动的自由粒子，势箱宽度越大，其可吸收的最大光波波长__________（填越大、不变或越小）。

7. 立方势箱中运动的自由粒子，当能量为基态能量的 22 倍时，可能存在的运动状态有__________种。

8. 下列函数哪些是 $\frac{d^2}{dx^2}$ 的本征函数？请对每个本征函数给出相应的本征值。

（1）e^x　（2）x^2　（3）$\sin x$　（4）$3\cos x$　（5）$\sin x + \cos x$　（6）$1 - x^2$

9. 若两函数 Ψ_1 和 Ψ_2 的积分 $\int\Psi_1\Psi_2 d\tau = 0$，则称这两函数相互正交。试证明在一维势箱中运动的各个粒子的波函数互相正交。

10. 链型共厄分子 $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$ 在长波方向 460nm 处出现第一个强吸收峰，试按一维势箱模型估算其长度。

11. $\exp(im\phi)$ 和 $\cos m\phi$ 对算符 $i\frac{d}{d\varphi}$ 是否为本征函数？若是则求出其本征值。

12. 若考虑一个量子数为 n、在长度为 a 的一维势箱中移动的粒子：

（1）在箱的左边 1/4 范围内找到该粒子的概率是多少？

(2) n 取什么值时，这个概率有最大值？

(3) 当 $n \to \infty$ 时，这个概率的极限是多少？这说明什么问题？

13. 把原子或分子中电子的运动看做是一个粒子在一维势箱中的运动，势箱的长度为原子或分子的大小

(1) 若势箱的长度为0.10nm，计算电子运动的两个最低能级之差

(2) 计算对应于在这两能级间跃迁的光子的波长，此波长在电磁波谱的哪一部分？

14. 频率为$6.6\times10^{14}s^{-1}$的可见光，其波长为多少？一个光子的能量、质量（非静止质量）和动量各为多少？

15. 求长度为 a 的一维势箱中，粒子处于基态时，在 $x = \frac{a}{2} \to \frac{a}{2} + \frac{a}{100}$间的概率

16. 原子核大小约为10^{-15}m，如果将原子核内的中子近似看做是在 10^{-15}m 范围内的一维势箱中运动，试估计：

(1) 零点能的数量级；

(2) 由此估计 1mol 原子核蜕变时放出的能量的数量级，并与化学反应的摩尔焓变的数量级作比较

17. 试计算在$10^{-3}m^3$的立方箱中运动的 O_2 分子在基态时的平动能。

18. 已知 O_2 的转动惯量 $I = 1.935\times10^{-46}kg\cdot m^2$ 试计算 O_2 由基态激发到第一激发态所需的转动能

19. 已知在基态时 O_2 的振动频率 $\nu = 4.738\times10^{13}s^{-1}$，计算 O_2 在基态时的振动能。

20. 试证明：如果粒子位置的不确定量等于这个粒子的德布罗意波长，则此粒子的速度不确定量等于此粒子的速度。

21. 用一台光子显微镜测定原子中电子的位置，定到10^{-11}m 范围内，试问用该法定电子的位置时，电子的动量不确定量有多大？

22. 估计不同波长的光子所携带的能量。当波长分别为 (a) 600nm（红）；(b) 550nm（黄）；(c) 400nm（蓝）；(d) 200nm（紫）；(e) 150pm（X 射线）和（f）1cm（微波）时，试计算每个光子及每摩尔光子的能量。

23. 质量为5g的萤火虫以 0.1W 功率发射出红光（650nm），若释放于自由空间，问 10 年后（假定它存在），其速度将加速到多少？

24. 钠光灯发射黄光（550nm）若其功率为（a）1W；（b）100W，问每秒发射多少光子？

25. 一个1.0×10^{-27}g 的粒子，在长度为600pm 的箱子中，从 $n=5$ 的能级跃迁至 $n=4$ 的能级，请计算所发射光子的波长

26. 在长度为 a 的一维势箱中，计算一个处于基态、第一激发态和第二激发态的自由粒子在 $0 \sim x < a/4$ 区域内出现的几率。

27. 在一长度为200pm（其端点分别为 $x=0$ 和 $x=200.0$pm）的箱子中，有一个 1.0×10^{-26}g 的粒子。计算 (a) $n=1$；(b) $n=2$ 时；粒子的 x 坐标在 160.00～160.01pm 区间内的几率。

28. 对于一个在特定一维势箱中运动的电子，观察到的最低跃迁频率为$2.0\times10^{14}s^{-1}$，求势箱的长度

29. 对于在边长为 a 的立方势箱中的粒子：(a) 能量在 0～$16h^2/8ma^2$ 的范围内有多少

种状态？(b) 在这个范围内有多少个能级？

30. 速度为 $100\,m\cdot s^{-1}$ 的一个电子和一颗子弹，假定速度的不确定范围为 0.01%，它们的位置不确定范围最小是多少？已知子弹的质量为 0.05kg。

31. 金属块内电子的运动可用三维势箱内粒子的运动来描述。对于立方铜块内电子的运动，已知其量子数组合 (n_x, n_y, n_z) 为 (a) (2, 2, 2)，(b) (1, 1, 3)，(c) (5, 1, 1)，试问这些能级的简并度为多少？

32. 电视机显像管中运动的电子，假定加速电压为 1000V，电子运动速度不确定度 Δv 为 v 的 10%，判断电子的波动性对荧光屏上成像有无影响？

33. 假定一个电子在长度为 30pm 的一维势箱中运动的基态能量为 6.41×10^{-19}J，氢原子的半径约为 10pm，若把氢原子中的电子看做是在一个边长为 10pm 的三维方箱中运动，试估算氢原子中电子的能量。

4.5 参考答案

1. $\Delta x\Delta(mv)\geq h/(4\pi)$，$\Delta v\geq h/(4\pi m\Delta x)=1.32\times10^{-24}$m

2. $p=h/\lambda$，$\lambda=h/p=h/(mv)=6.626\times10^{-24}$m

3. $\frac{d\Psi}{dx}=5\times8e^{5x}=5\Psi$，因此本征值为 5

4. $\left(\frac{d^2}{dx^2}-4a^2x^2\right)\Psi=-6ax\exp(-ax^2)=-6a\Psi$，本征值为 $-6a$

5. 减小

6. 越大

7. 3 种。$n_x^2+n_y^2+n_z^2=22$，(n_x, n_y, n_z) 可取(3,3,2)，(3,2,3)和(2,3,3)。

8. (1) 1；(2) −1；(3) 不是；(4) −1；(5) −1

9. 略

10. $\Delta E=(2n+1)h^2/(8ma^2)=hc/\lambda$，$n=1$，$a=[3h\lambda/(8mc)]^{1/2}=6.47\times10^{-10}$m

11. $\cos m\varphi$ 不是本征函数。$i\frac{de^{im\varphi}}{d\varphi}=-me^{im\varphi}$，本征值为 $-m$。

12. (1) $P=\int\left(\frac{2}{a}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx=\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$

(2) $n=3$ 时，$P=0.303$ 最大

(3) $P_\infty=\lim_{n\to\infty}\left[\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)\right]=\frac{1}{4}=0.25$

13. (1) $\Delta E=E_2-E_1=3h^2/(8ml^2)=1.807\times10^{-7}$J

(2) $\Delta E=hc/\lambda$，$\lambda=hc/\Delta E=1.10\times10^{-8}$m，紫外区

14. $\lambda=c/\nu=4.545\times10^{-7}$m；$E=h\nu=4.37\times10^{-19}$J；

$p=h/\lambda=1.457\times10^{-27}\,kg\cdot m\cdot s^{-1}$；$m=E/c^2=4.865\times10^{-36}$kg。

15. $\int_{\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}+\frac{a}{100}}\left(\frac{2}{a}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx=0.02$

16. (1) $E_0=h^2/(8ml^2)=3.227\times10^{-[illegible]}$J；

(2) $E=E_0\times6.02\times10^{23}=1.97\times10^{9}\,kJ\cdot mol^{-1}$，

比化学反应的标准摩尔焓变大 $10^6\sim10^7$ 倍

17. $T_{平动}=(n_x^2+n_y^2+n_z^2)h^2/(8ml^2)=3.44\times10^{-40}$J

18. $\Delta E=h^2/(4\pi^2I)=5.747\times10^{-[illegible]}$J

19. $E_0=h\nu_0/2=1.57\times10^{-20}$J

20. $\Delta x \Delta p_x$ h, Δx λ, Δv h $m\Delta x$

21. $\Delta p_x \geq h/(4\pi\Delta x)$ 5.28×10^{-24} kg·m·s^{-1}

22. 每个光子 E hc/λ，每摩尔光子 E $6.022\times10^{23}hc/\lambda$

(a) 3.31×10^{-19} J，199 kJ·mol^{-1}；(b) 3.61×10^{-19} J，218 kJ·mol^{-1}；

(c) 4.97×10^{-19} J，299 kJ·mol^{-1}；(d) 9.93×10^{-19} J，598 kJ·mol^{-1}；

(e) 1.32×10^{-15} J，79.6×10^{4} kJ·mol^{-1}；(f) 1.99×10^{-23} J，0.012 kJ·mol^{-1}

23. $E = nh\nu$，n $E/(h\nu)$，P nh/λ，v P/m 21 m·s^{-1}

24. n $E\lambda/(hc)$ (a) 2.77×10^{18} s^{-1}；(b) 2.77×10^{20} s^{-1}

25. ΔE $(2n+1)h^2/(8ml^2)$，ΔE hc/λ，n 4，

λ $8ml^2c/(9h)$ 1.4×10^{-7} m

26. $P = \int_0^{a/4}\left(\frac{2}{a}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \frac{1}{4} - \frac{1}{2n\pi}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$

n 1，P 0.0908；n 2，P 0.2500；n 3，P 0.3031

27. $P = \int_{60.00\,pm}^{60.0\ pm}\left(\frac{2}{l}\right)\sin^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right)dx$

(a) 3.45×10^{-5}；(b) 9.05×10^{-5}

28. $\Delta E = h\nu$，ΔE $3h^2/(8ml^2)$，l $[3h/(8m\nu)]^{1/2} = 1.17\times10^{-9}$ m

29. $(n_x^2+n_y^2+n_z^2)h^2/(8ma^2) \leq 16h^2/(8ma^2)$，

$n_x^2+n_y^2+n_z^2 \leq 16$，有 17 种($n_x$，$n_y$，$n_z$)组合方式，即 17 中状态，相应 6 个能级

即：$n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 3，(1,1,1)；

$n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 6，(1,1,2)(1,2,1)和(2,1,1)；

$n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 9$，(1,2,2)(2,1,2)和(2,2,1)；

$n_x^2+n_y^2+n_z^2$ 11，(1,1,3)(1,3,1)和(3,1,1)；

$n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 12$，(2,2,2)；

$n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 14$，(1,2,3)(1,3,2)(2,1,3)(2,3,1)(3,2,1)和(3,1,2)

30. $\Delta x\Delta p_x \geq h/(4\pi)$，电子 Δx $h/(4\pi m\Delta v)$ 5.79×10^{-3} m；

子弹 $\Delta x = 1.06\times10^{-31}$ m

31. 1；(2,2,2)；3；(1,3,1)(1,1,3)(3,1,1)；4，(5,1,1)(1,5,1)(1,1,5)(3,3,3)

32. $eV = E$，E $mv^2/2$，$v = (2eV/m)^{1/2}$，Δv 10%v，$\Delta x\Delta(mv) \geq h/(4\pi)$

$\Delta x \geq h/(4\pi m\Delta v)$ 3.09×10^{-11} m，对成像无影响

33. $E_{一维}$ $h^2/(8ma^2)$，$E_{三维}$ $3h^2/[8m(a/3)^2]$ $27E_{一维}$ 1.73×10^{-7} J

第5章　结构化学基础

5.1　主要内容辨析

5.1.1　原子的结构

用量子力学处理原子结构问题时，由于原子核质量比电子质量大得多，而运动速度却慢得多，因此假定在电子运动时，原子核固定不动，这一近似处理方法称为 Born-Oppenheimer 近似。这样即可建立以原子核作为坐标原点，描述电子对核作相对运动的薛定谔方程。氢原子和类氢离子的薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\Psi=E\Psi$$

式中 $\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$；$Z$ 为核电荷数；μ 为折合质量；r 为电子距坐标原点的距离 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$，(x, y, z) 为电子的空间坐标。

氢原子和类氢离子的薛定谔方程可以精确求解。

多电子系统的薛定谔方程得不到精确解，因此可采用“中心力场模型”求其近似解。中心力场模型假定原子中的每一个电子所受其他电子的平均排斥力场抵消了一部分核电场，相当于对该电子起作用的核电荷减少了 σ。这样对于每一个电子都可以得到一个类似于类氢离子的薛定谔方程，只是其中核电荷 Z 变为有效核电荷 Z'，$Z'=Z-\sigma$。通过解单个电子的薛定谔方程，得到描述单个电子运动的波函数 Ψ_i 和能量 E_i，而描述多电子运动状态的波函数和能量分别为：$\Psi=\Pi_i\Psi_i$ 和 $E=\sum E_i$。这种近似处理方法也称为单电子近似，用于描述单个电子运动的波函数称为原子轨道。

采用分离变量法可把单个电子的薛定谔方程分成关于 $R(r)$、$\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 的三个独立的微分方程，解这三个方程就可得到描述单电子的波函数：

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

其中 $R_{n,l}(r)$ 为波函数的径向部分，$Y(\theta,\varphi)=\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ 为波函数的角度部分。$Y(\theta,\varphi)$ 与势能项无关，因此对所有原子都是一样的。

主量子数 n 的取值为 1，2，…，对于氢原子和类氢离子，主量子数 n 决定电子的能量。角量子数 l 的取值为 0，1，2，…，$n-1$，角量子数 l 决定电子运动的角动量。磁量子数 m 取值 0，±1，±2，…，$\pm l$，磁量子数 m 决定角动量在磁场方向分量的大小。

用 $\Psi(r,\theta,\varphi)$ 描述的运动称为电子的轨道运动。电子除轨道运动外还有自旋运动，电子的自旋运动状态只有两种，即自旋角动量在 z 轴方向的分量 $P_s=\frac{m_s h}{2\pi}$，只有两种取值，$m_s=\pm\frac{1}{2}$。m_s 称为自旋量子数。

多电子原子中电子的填充规则如下：

保里原理　在同一个原子中，不能有两个或更多个电子具有完全相同的四个量子数，这就是说，在同一原子中最多只能有两个电子处在同一个轨道（nlm）中，且这两个电子的自

旋相反

能量最低原理　在不违背保里原理的前提下，原子中电子的排布将使它的能量最低

洪特规则　在量子数 n、l 都相同的轨道上，排布的电子将尽可能占据不同的轨道，而且自旋平行。

5.1.2　分子结构理论

分子轨道理论要点如下。

① 将分子中每一个电子的运动看作是在核与其他电子的平均势场中运动，其运动状态可以用单电子波函数来描述。这种分子中的单电子波函数称为分子轨道。

② 分子轨道的表达式不是惟一的。如用原子轨道的线性组合分子轨道法（LCAO-MO）可得到分子轨道的一种表达式。分子轨道的数目等于参与组合的原子轨道的数目，所得的分子轨道分为成键分子轨道、反键分子轨道和非键分子轨道。

③ 分子中的电子根据能量最低原理和保里不相容原理排布在分子轨道上。

④ 不同原子轨道有效组成分子轨道必须满足能量相近、轨道最大重叠和对称性匹配等三个条件。

休克尔分子轨道理论的几点近似。

① π 电子近似　在平面型的共轭分子中，假设 π 电子可以从各原子实与 σ 电子所构成的分子骨架中分离出来，单独处理。

② 分子中每个 π 电子的运动状态可以用波函数 ϕ 来描述，称为离域 π 分子轨道，由共面的各个原子提供的相互平行的 p 轨道线性组合而成。若系统含有 n 个相互共轭的碳原子，则

$$\phi_k = \sum_{i=1}^{n} c_k(i)\Psi_i \quad (i = 1,2,\cdots n)$$

③ 假定各碳原子的库仑积分都相同，其值为 α。$H_{i,j} = \alpha$

假定分子中直接键连碳原子间的交换积分都相同，其值为 β，而非键连碳原子间的交换积分都是零。

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & j \text{ 和 } i \text{ 由 } \sigma \text{ 键连接} \\ 0 & j \text{ 和 } i \text{ 间无 } \sigma \text{ 键} \end{cases}$$

忽略重叠积分，即各原子轨道间的重叠积分都取为零。

$$S_{i,j} = \begin{cases} 1 & j = i \\ 0 & j \neq i \end{cases}$$

离域 π 键的形成条件如下。

① 参与形成 π 键的原子必须在同一平面上，每个原子可提供一个互相平行的 p 轨道。

② π 电子数目小于 p 轨道数目的2倍。

离域 π 键的类型分为三类：即缺电子离域 π 键，π 电子数目少于参与成键的 p 轨道数目；正常离域 π 键，π 电子数目等于参与成键的 p 轨道数目；多电子离域 π 键，π 电子数目多于参与成键的 p 轨道数目，但少于 p 轨道数目的二倍。

5.1.3　分子光谱

除分子的平动能外，分子的能量由转动能、振动能和电子运动能量组成，这三种能量都是量子化的，各能级之间跃迁时吸收或发射光子，便产生由转动光谱、振动光谱和电子光谱组成的分子光谱。

量子力学证明：

只有具有永久偶极矩的分子在相邻转动状态之间发生跃迁时，才有光子的发射或吸收，产生转动光谱。

只有其偶极矩随分子的振动而变化的分子，才能观察到其振动光谱

多原子分子的振动可分解成许多简单的基本振动，称为简正振动。含 n 个原子的分子有 $3n-6$ 个简正振动（直线形分子为 $3n-5$ 个），这些简正振动可分为伸缩振动和弯曲振动两大类。每一个简正振动都有一个特征频率，只有振动过程中偶极矩发生变化的振动方式才能吸收红外光，产生红外光谱

5.1.4 概念辨析

原子轨道 描述原子中单个电子运动状态的波函数 $\Psi_{n,l,m}$ 称为原子轨道。所谓轨道只是借用旧量子论的一个术语，目的在于把电子的空间运动与自旋运动区别开来，并不具有经典力学中轨道的含义。

电子云 电子在空间的几率分布，即 $|\Psi^2|$ 几率密度在空间的分布。为形象地表示几率密度分布，用小黑点的疏或密来表示 Ψ^2 值的相对大小，这种图称为电子云图。

径向分布函数 $D=r^2R^2$，物理意义是在半径为 r 的单位厚度球壳内找到电子的几率，它反映电子云的分布随半径 r 的变化情况。

电子自旋运动 1925 年 G.Uhlenbeck 和 S.A.Goudsmit 为解释 Stern-Gerlach 实验、光谱的精细结构、Zeeman 效应等实验现象，提出了电子自旋的假设。电子自旋是与电子的空间坐标 x、y、z 无关的转动，它的大小是电子的固有性质，与电子相对于参考坐标系的运动速度无关。电子的自旋运动有两种状态，自旋角动量在任何方向的投影只能取 $\pm\frac{h}{2\pi}$ 两个值。

离域分子轨道 按分子轨道理论，在多原子分子中，电子的成键作用是各个电子在遍及分子整体的各个分子轨道中运动的总结果。这种伸展到整个分子上的分子轨道叫离域分子轨道，也叫非定域分子轨道。

定域分子轨道 成键作用局限于两个原子之间的分子轨道，即是说分子轨道中的电子，其电子云大部分位于两个原子的成键区内，“定域”是指其电子云分布区域而言

离域能 分子中的 π 电子由定域到离域而产生了的额外稳定能量，为分子形成定域键时 π 电子总能量与形成离域键时 π 电子总能量之差。离域能大，π 键稳定，分子也稳定。

5.2 主要公式及适用条件

5.2.1 氢原子和类氢离子轨道的能量

$$E_n=-\frac{m_e e^4 Z^2}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2}=-\frac{Z^2}{n^2}\times 2.18\times 10^{-18}\mathrm{J}\quad (n=1,2,3\cdots)$$

式中 m_e 是电子的质量；e 为电子电量；ε_0 为真空中的介电常数；Z 为氢原子和类氢离子的核电荷数；n 为主量子数

5.2.2 多电子原子轨道的能量

$$E_n=-\frac{m_e e^4 Z^{*2}}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2}=-\frac{Z^{*2}}{n^2}\times 2.18\times 10^{-18}\mathrm{J}$$

其中 $Z^*=Z-\sigma$，σ 为屏蔽常数

5.2.3 电子轨道角动量

$$M=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi}\quad(l=0,1,2\cdots,n-1)$$

式中 l 为角量子数

5.2.4 角动量在磁场方向（z 轴）的分量

$$M_z=m\frac{h}{2\pi}\quad(m=0,\pm1,\pm2\cdots,\pm l)$$

式中 m 为磁量子数

5.2.5 斯莱特行列式

$$\Psi(1,2,\cdots,N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\Psi_1(1)\eta_1(1) & \Psi_1(2)\eta_1(2) & \cdots & \Psi_1(N)\eta_1(N)\\ \Psi_2(1)\eta_2(1) & \Psi_2(2)\eta_2(2) & \cdots & \Psi_2(N)\eta_2(N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \Psi_N(1)\eta_N(1) & \Psi_N(2)\eta_N(2) & \cdots & \Psi_N(N)\eta_N(N)\end{vmatrix}$$

适用于包含 N 个电子的原子总的波函数，其中 $\Psi_1\eta_1$、$\Psi_2\eta_2$、…、$\Psi_N\eta_N$ 为各单电子的波函数。

5.2.6 氢分子离子（H_2^+）的久期方程组

$$\left.\begin{aligned}(H_{aa}-ES_{aa})c_1+(H_{ab}-ES_{ab})c_2=0\\(H_{ba}-ES_{ba})c_1+(H_{bb}-ES_{bb})c_2=0\end{aligned}\right\}$$

式中 $H_{aa}=\int\Psi_a\hat{H}\Psi_a\mathrm{d}\tau$，$H_{bb}=\int\Psi_b\hat{H}\Psi_b\mathrm{d}\tau$，$S_{aa}=\int\Psi_a^2\mathrm{d}\tau$，$S_{bb}=\int\Psi_b^2\mathrm{d}\tau$，$S_{ab}=\int\Psi_a\Psi_b\mathrm{d}\tau$；$H_{ab}=\int\Psi_a\hat{H}\Psi_b\mathrm{d}\tau$，$H_{ba}=\int\Psi_b\hat{H}\Psi_a\mathrm{d}\tau$，$E$ 为 H_2^+ 的电子能量。

5.2.7 氢分子离子（H_2^+）的久期行列式

$$\begin{vmatrix}H_{aa}-ES_{aa} & H_{ab}-ES_{ab}\\ H_{ba}-ES_{ba} & H_{bb}-ES_{bb}\end{vmatrix}=0$$

5.2.8 氢分子离子（H_2^+）的能级

$$E_1=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}$$

$$E_2=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}$$

5.2.9 由 n 个原子参加的离域 π 键的久期方程组

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_1}=0,\ \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_2}=0,\cdots,\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_n}=0$$

其中 $\langle E\rangle=\dfrac{\int\Psi\hat{H}\Psi\mathrm{d}\tau}{\int\Psi^2\mathrm{d}\tau}$，而 $\Psi=c_1\Psi_1+c_2\Psi_2+\cdots+c_n\Psi_n$

5.3 例题解析

例 1. 量子数 n、l、m 和 m_s 能取哪些数值？它们有什么物理意义？n、l、m、m_s 可用于描述氢原子和类氢原子的状态，为什么也适用于描述多电子原子中电子的状态？

解： $n=1,2,3\cdots$；$l=0,1,2\cdots(n-1)$；$m=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm l$；$m_s=\pm1/2$

主量子数 n 决定轨道的能量，角量子数 l 决定轨道的角动量，磁量子数决定轨道角动量在磁场方向的分量。

多电子原子的近似解法，一般采用中心力场模型，把所有电子看作在各个原子轨道上运动，这些轨道像氢原子轨道那样可用量子数 n、l、m、m_s 描述。

例 2. 怎样理解 p_x、p_y、p_z 和 p_{+1}、p_{-1}、p_0 之间的关系？分别与 p_x、p_y 和 p_z 相应的量子数 m 为 $+1$、-1 和 0，这样说法对吗？为什么？

解： np_{+1}、np_{-1} 和 np_0 分别表示 Ψ_{n11}、Ψ_{n1-1} 和 Ψ_{n10}，是一套含有复数的单电子波函数，称为复函数型原子轨道。p_x、p_y、p_z 是实函数型原子轨道，与 p_{+1}、p_{-1}、p_0 相关，但不是一一对应关系。"分别与 p_x、p_y 和 p_z 相应的量子数 m 为 $+1$、-1 和 0"的说法是不正确的。因为两类 p 轨道之间满足的关系为：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1}+p_{-1})=p_x$$

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1}-p_{-1})=p_y$$

$$p_0=p_z$$

例 3. 氢原子的 $4s$、$4p$、$4d$ 和 $4f$ 这些状态都有相同的能量吗？He^+ 的相应状态简并度是多少？He 的相应的原子轨道的能量情况如何？

解： 氢原子和类氢离子的能级为 $E_n=-\frac{Z^2}{n^2}\times 2.18\times 10^{-18}\,\mathrm{J}$

轨道能量主要由主量子数决定，因此氢原子的 $4s$、$4p$、$4d$ 和 $4f$ 状态具有相同的能量。He^+ 是类氢离子，其轨道能级也是由主量子数 n 决定，简并度为 n^2，$n=4$ 时，相应状态简并度为 16。

He 原子核外有两个电子，存在屏蔽效应和钻穿效应，因此轨道能量不仅由主量子数决定，还与角量子数 l 有关，其能级顺序为 $4s<4p<4d<4f$，其中 $4s$ 轨道能级是非简并的，$4p$ 为三重简并，$4d$ 和 $4f$ 轨道能级简并度分别为 5 和 7。

例 4. 什么是成键轨道、非键轨道和反键轨道？电子填充在这些轨道时对分子的能量及稳定性有何影响？

解： 描述分子中单个电子运动的波函数称为分子轨道。如果分子轨道所对应的能量比原来的原子轨道低，就称这种轨道为成键轨道。如果分子轨道所对应的能量比原来的原子轨道能量高，则称为反键轨道。如果分子轨道所对应的能量与原来的原子轨道相比，未发生变化，则称为非键轨道。

当电子填充在成键轨道上时，可起到降低分子能量、使分子稳定的作用。电子填充到非键轨道上，不降低分子的能量，也不增加分子的稳定性。而当电子填充到反键轨道上时，增加了分子的能量，降低分子的稳定性。

例 5. 什么是 σ 轨道和 π 轨道，σ 电子和 π 电子，σ 键和 π 键，σ 键级和 π 键级？举例说明，什么是单电子键和叁电子键？

解： 以两个原子核的连线为键轴。对键轴具有圆柱对称性的轨道称为 σ 轨道，σ 轨道上的电子称为 σ 电子，由 σ 电子形成的共价键称为 σ 键。

通过键轴有一个节面（即 Ψ 为零的面）的轨道称为 π 轨道，π 轨道上的电子称为 π 电子，由 π 电子形成的共价键称为 π 键。

净成键电子对数（即成键电子数的一半）称为键级。

由单个电子所形成的σ键或π键称为单电子键。由3个电子所形成的σ键或π键称为叁电子键，其中两个电子在成键轨道上，一个电子在反键轨道上。如 H_2^+ 中，两个氢原子键形成的σ键只有一个电子，为单电子σ键。又如 O_2 分子中除了形成一个σ键外，还有两个叁电子π键。

根据分子轨道理论，基于两个原子之间的这种σ轨道和π轨道均有一个成键轨道和一个反键轨道，根据保里不相容原理，每个轨道上最多可容纳两个电子。当成键轨道和反键轨道都充满电子时，两原子间不成键。因此两个原子间的σ键或π键可有单电子键、双电子键和叁电子键。

例6. Li^{2+} 的电子处于第二激发态时，电子有_____种运动状态，电子运动的角动量有_____种取值。

解： 电子有9种不同的运动状态。因为第二激发态 $n=3$ 时，l 可取0、1、2三种数值，而 m 取值分别为0；0、±1；和0、±1、±2，一共有9种不同取值组合，它们的（n，l，m）为：(3，0，0)，(3，1，0)，(3，1，1)，(3，1，−1)，(3，2，0)，(3，2，1)，(3，2，−1)，(3，2，2)，(3，2，−2)

电子运动的角动量有三种取值。因为角动量 $M=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi}$，其中 l 取0、1、2。

例7. 若 $l=2$ 和 $m=1$，则角动量矢量与 z 轴的夹角为_____。

解： 65.91°

$l=2$ 则 $M=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi}=\sqrt{6}\frac{h}{2\pi}$

而角动量在 z 轴分量 $M_z=m\frac{h}{2\pi}=\frac{h}{2\pi}$

因 $M_z=M\cos\theta$，所以 $\cos\theta=\frac{M_z}{M}=\left(\frac{1}{6}\right)^{1/2}=0.408$

可得角动量矢量与 z 轴的夹角 $\theta=65.91°$

例8. Cl_2 分子_____（填“有”或“没有”）红外及远红外光谱。

解： 没有。

因为 Cl_2 系同核双原子分子，为非极性分子，没有偶极矩。

例9. 基态 N 原子的电子自旋量子数S最大值为_____。

解： $\frac{3}{2}$。

N原子的原子序数为7，核外电子排布方式为 $1s^22s^22p^3$，因2p轨道是三重简并的，根据洪特规则，3个2p电子应采取自旋平行排布。每个电子可取的自旋磁量子数 $m_s=\pm\frac{1}{2}$，当3个电子的自旋磁量子数均取 $\frac{1}{2}$ 时，$S=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=\frac{3}{2}$。

例10. 已知He原子有两个电子，若电子自旋波函数用α、β表示，则He原子基态的波函数表示式为：_____。

解： He原子基态两个电子均排布在1s轨道上，电子的波函数为 Ψ_{1s}。根据洪特规则两个电子自旋相反，原子的波函数必须是反对称的。根据斯莱特行列式

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\Psi_{1s}(1)\alpha(1) & \Psi_{1s}(2)\alpha(2)\\ \Psi_{1s}(1)\beta(1) & \Psi_{1s}(2)\beta(2)\end{vmatrix}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{1s}(1)\alpha(1)\Psi_{1s}(2)\beta(2)-\Psi_{1s}(1)\beta(1)\Psi_{1s}(2)\alpha(2)]$$

例 11. $CH_2=C=CH_2$ 分子中______（填“是”或“否”）存在离域π键

解： 否。

中间的C原子采用sp杂化轨道构成两个σ键，剩余两个p电子分别处于两个相互垂直的p轨道上，并各与一个C的未成键电子构成定域π键，两个π键平面相互垂直

例 12. 若测量氢原子中电子的轨道角动量在磁场方向（z轴方向）的分量 M_z 值，当电子处在下列状态时，M_z 值的测量值为大的是状态______

(a) Ψ_{2p_x}；　(b) Ψ_{2p_z}；　(c) $\Psi_{2p_{+1}}$

解： (c)

因 $M_z=m\frac{h}{2\pi}=\frac{h}{2\pi}$，对于p轨道，m 取0、1和 −1

$\Psi_{p_x}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{+1}+\Psi_{-1})$，$\Psi_{p_z}=\Psi_{0}$，轨道角动量在磁场方向分量为零，而 $\Psi_{2p_{+1}}$ 的 $M_z=m\frac{h}{2\pi}=\frac{h}{2\pi}$

例 13. 已知He原子的第一电离能 $I_1=3.92\times10^{-18}$J，计算He的第二电离能、屏蔽常数和有效核电荷

解： 基态He原子的两个电子都填充到1s轨道中，将一个电子移到无限远处所需要的能量即为第一电离能。此时He成为He^+，再将第二个电子移到无限远处所需要的能量为第二电离能，He^+为类氢原子，其1s电子能量为 2.18×10^{-18}J

$$E=-2.18\times10^{-18}\times2^2/1^2=-8.72\times10^{-18}\text{J}$$

因电子距核无限远时能量为零，所以第二电离能 $I_2=-E=8.72\times10^{-18}$J

按照中心力场模型，i电子运动在有效核电荷为（$Z-\sigma$）的静电场中，由于基态He原子的两个电子都处在1s轨道上，屏蔽常数相等即 $\sigma_1=\sigma_2$，每个电子的能量都为

$$E_1=E_2=-\frac{2.18\times10^{-18}\times(Z-\sigma)^2}{1^2}\text{J}$$

He原子中电子的总能量为 $2E_1=-\frac{2\times2.18\times10^{-18}\times(Z-\sigma)^2}{1^2}$J

由于将He原子电离两个电子变为He^{2+}所需要的能量为 I_1+I_2，根据能量守恒定律

$$2E_1=-(I_1+I_2)$$

$$\frac{2\times2.18\times10^{-18}\times(Z-\sigma)^2}{1^2}=3.92\times10^{-18}+8.72\times10^{-18}$$

其中 $Z=2$，解得 $\sigma=0.30$，有效核电荷为 $Z-\sigma=1.70$

例 14. 试求在 $r=1.1a_0\to1.105a_0$，$\theta=0.2\pi\to0.201\pi$，$\varphi=0.6\pi\to0.601\pi$ 所围成的体积元内找到氢原子1s电子的几率。

解： 氢原子1s态波函数为 $\Psi_{1s}=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$

在体积元内找到电子的几率为

$$P=\int_{1.1a_0}^{1.105a_0}\left[\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\right]^2r^2\text{d}r\int_{0.2\pi}^{0.201\pi}\sin\theta\text{d}\theta\int_{0.6\pi}^{0.601\pi}\text{d}\varphi$$

9.42×10^{-1}

例 15. 斯莱特提出估算屏蔽常数 σ 的方法：将电子按内外次序分组 1s | 2s2p | 3s3p，3d | 4s4p | 4d | 4f | 5s5p 等；同组 $\sigma=0.35$（1s 的 $\sigma=0.30$）；相邻内组 $\sigma=0.85$（d 和 f 的 $\sigma=1.00$）；更内各组 $\sigma=1.00$；外组 $\sigma=0$；主量子数 1，2，3，4，5，6，7 相应的有效主量子数 1.00，2.00，2.60，2.85，3.00，3.05，3.30。试由斯莱特屏蔽常数，通过计算说明基态 Rb 原子的第 37 个电子应填充在 5s 而不是 4d 或 4f 轨道

解： Rb 是 37 号元素，其可能的电子组态是

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ 或 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^1$（或 $4f^1$，到底应是哪种，可以根据能量进行判断，由于各种可能的电子组态内层均为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$，因此各组态的能量差别主要取决于最外层电子的能级。

根据 $\sigma=\sum\sigma_{j}$ $j\neq i$，可得 $\sigma_{5s}=28\times1+8\times0.85=34.8$

$$\sigma_{4d}=\sigma_{4f}=36\times1=36$$

$$E_{5s}=-\left(\frac{Z-\sigma_{5s}}{3}\right)^2E_0=-\left(\frac{37-34.8}{3}\right)^2E_0=-0.5378E_0$$

$$E_{4d}=-\left(\frac{Z-\sigma_{4d}}{2.6}\right)^2E_0=-\left(\frac{37-36}{2.6}\right)^2E_0=-0.1479E_0\approx E_{4f}$$

其中 $E_0=2.18\times10^{-18}$J 为氢原子基态能量的负值。

因 $E_{5s}<E_{4d}\approx E_{4f}$，根据能量最低原理，基态 Rb 的最后一个电子应在 5s 轨道上。

例 16. C、Si、Ge、Sn、Pb 都是第五主族元素。试用钻穿效应解释 C、Si 呈四价，Ge、Sn 有二价和四价，但以四价较稳定，Pb 有二价也有四价，但以二价较稳定的原因。

解： 各元素的外层电子结构为

C $2s^2 2p^2$；　　Si $3s^2 3p^2$；　　Ge $4s^2 3d^{10} 4p^2$；

Sn $5s^2 4d^{10} 5p^2$；　　Pb $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

由于 C、Si 离子半径较小，成键键能大，成四价化合物比二价化合物可以获得较多的键能，因而成四价态化合物稳定。

Ge、Sn 离子半径较大，成键不如 C、Si 强。由于存在$(n-1)d^{10}$电子，ns 和 np 电子的钻穿效应的差异相对变大。ns 电子钻到核附近的几率比 np 大，因此 ns 电子能量比 np 电子能量低得多，可电离掉二个电子成二价化合物。但是当失去二个电子成为离子后，有效核电荷增大，钻穿效应影响相对减弱，角量子数对能量影响相对减少，主量子数起主要作用。4s 电子能量就比 3d 电子能量高，5s 电子能量就比 4d 电子能量高。所以 4s、5s 电子也容易失去而呈四价。失去四个电子后 $3d^{10}$、$4d^{10}$ 是全充满稳定结构，故四价化合物比较稳定

Pb 离子半径更大，成键更弱，由于存在 $4f^{14}$、$5d^{10}$ 电子，核电荷更大，ns 和 np 电子的钻穿效应差异相对更大，因此 Pb 比 Ge、Sn 更容易生成二价化合物，而且 Pb 以二价较稳定。

例 17. 写出 Cl_2、O_2、CN^-、HCl 的分子轨道表示式，并说明成键情况及磁性。比较 Cl_2^-、Cl_2、Cl_2^+ 的稳定性及 O_2^-、O_2^+、O_2 的稳定性并说明理由。

解： Cl_2 $[KKLL(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_x})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\pi_{3p_y}^*)^2(\pi_{3p_z}^*)^2]$成一个 σ 键，反磁性。

$O_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$成一个 σ 键、两个叁电子 π 键，为顺磁性

CN $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ 成一个σ键、两个π键，为反磁性。

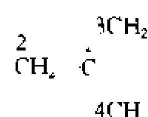
HCl $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^4$ 成一个σ键，为反磁性。

Cl_2、Cl_2^+、Cl_2^- 的稳定性次序为：$Cl_2^+ > Cl_2 > Cl_2^-$。因为 Cl_2 变为 Cl_2^+ 要失去一个反键轨道上的电子，成一个σ键和一个叁电子π键，键级增加；而 Cl_2 变为 Cl_2^- 要得到一个电子填充到 $\sigma_{3p_z}^*$ 反键轨道上，仅成一个叁电子σ键，键级减少。

O_2、O_2^+、O_2^- 的稳定性次序为：$O_2^+ > O_2 > O_2^-$。O_2 变为 O_2^+ 要失去一个反键轨道上的电子，成一个σ键、一个π键和一个叁电子π键，键级增加；O_2 变为 O_2^- 要得到一个电子填充到π反键轨道上，仅成一个σ键和一个叁电子π键，键级减少。

例18. 在三次甲基甲烷分子中，中心碳原子与邻近三个次甲基组成平面型大π键，试由此证明其最大成键能力为4.732。

解： 如右图所示，三次甲基甲烷的中心碳原子与相邻的原子形成三个σ键和一个 Π_4^4 离域π键。根据休克尔分子轨道理论，其离域π键的久期行列式为：



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

其中 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$。展开行列式得 $x^4 - 3x^2 = 0$，解此方程得 $x_1 = -\sqrt{3}$，$x_2 = x_3 = 0$，$x_4 = \sqrt{3}$，相应能级为 $E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$，$E_2 = E_3 = \alpha$ 和 $E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$。

代入久期方程组可得相应分子轨道，其中两个成键轨道为

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\Psi_4$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\Psi_3$$

因此中心C原子1与相邻原子间的π键键级为

$$P_{12} = P_{13} = P_{14} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

中心C原子的总键级（即最大成键能力）为

$$\Sigma P = 3 + \frac{1}{\sqrt{3}} = 4.732$$

例19. 用HMO法求环丙烯负离子（$C_3H_3^-$）的离域π键的分子轨道和π键键级。

解： 设 $\phi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3$，可得久期行列式：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

其中 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$，展开此行列式得 $x^3 - 3x + 2 = 0$，解方程得 $x_1 = -2$，$x_2 = x_3 = 1$，相应能量为 $E_1 = \alpha + 2\beta$、$E_2 = E_3 = \alpha - \beta$。环丙烯负离子（$C_3H_3^-$）的π电子分布为 $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$，将 $E_1 = \alpha + 2\beta$ 代入久期方程组得：

$$-2C_1+C_2+C_3=0$$
$$C_1-2C_2+C_3=0$$
$$C_1+C_2-2C_3=0$$

由此可得 $C_1=C_2=C_3$，根据归一化条件 $C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$

得 $C_1=C_2=C_3=\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}$

所以 $\phi_1=\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}(\Psi_1+\Psi_2+\Psi_3)$

将 $E=\alpha-\beta$ 代入久期方程组可得

$$C_1+C_2+C_3=0$$

再根据 $C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$

设 $C_1=0$ 则可得 $C_2=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$ $C_3=-\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$

设 $C_2=0$ 可得 $C_1=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$ $C_3=-\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$

所以 $\phi_2=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(\Psi_2-\Psi_3)$

$\phi_3=\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}(\Psi_1-\Psi_3)$

键级 $P_{12}=2\times\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}\times\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}=\frac{2}{3}$

$P_{13}=P_{23}=2\times\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}\times\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}-\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\times\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}=\frac{1}{6}$

例 20. 求单环分子 $(CH)_3$ 的休格尔分子轨道 ϕ_1、ϕ_2、ϕ_3 的相应能量，并根据离域能比较 $(CH)_3^+$、$(CH)_3$、$(CH)_3^-$ 的相对稳定性。

解： 根据休格尔分子轨道理论，单环分子 $(CH)_3$ 的久期方程组为

$$(\alpha-E)c_1+\beta c_2+\beta c_3=0$$
$$\beta c_1+(\alpha-E)c_2+\beta c_3=0$$
$$\beta c_1+\beta c_2+(\alpha-E)c_3=0$$

相应久期行列式为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix}=0$$

其中 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$，展开行列式得方程 $x^3-3x+2=0$，解此方程得 $x_1=-2$，$x_2=x_3=1$，相应能量为 $E_1=\alpha+2\beta$，$E_2=E_3=\alpha-\beta$

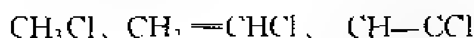
$(CH)_3^+$、$(CH)_3$、$(CH)_3^-$ 分子基态 π 电子组态分别为 $(\phi_1)^2$、$(\phi_1)^2(\phi_2)^1$、$(\phi_1)^2(\phi_2)^2$ 令 $\alpha=0$，它们的总 π 电子能量相应为 $E_+=4\beta$，$E_0=3\beta$，$E_-=2\beta$ 已知定域 π 键的能量为 $E_定=2\beta$，则离域能分别为 $E_定-E_+=-2\beta$、$E_定-E_0=-\beta$ 和 $E_定-E_-=0$。因 $\beta<0$，可知离域能的关系为 $(CH)_3^+>(CH)_3>(CH)_3^-$。离域能越大，分子越稳定。所以 $(CH)_3^+$ 比较稳定，$(CH)_3^-$ 最不稳定。

例 21. 比较化合物 $C_6H_5CH_2Cl$、$(C_6H_5)_2CHCl$ 和 $(C_6H_5)_3CCl$ 中 Cl 的活泼性，说明

理由。

解： 这些分子中C作sp^2杂化，分别与其他C、H、Cl原子形成σ键，构成σ键为骨架的平面型分子，其中每个C原子含有一个垂直于分子平面的p轨道和一个p电子，它们相互平行且对称性匹配，可形成离域π键。Cl原子也含有一个垂直于分子平面的p轨道和一对p电子，也参加形成离域π键，形成的离域π键类型分别为Π_8，Π_{14}和Π_{20}，当发生反应$(C_6H_5)_3CCl \rightarrow (C_6H_5)_3C^+ + Cl^-$中产生的$(C_6H_5)_3C^+$具有$\Pi^{19}$，而$C_6H_5CH_2Cl$、$(C_6H_5)_2CHCl$电离后的离子$[C_6H_5CH_2]^+$和$[(C_6H_5)_2CH]^+$中分别含有的$\Pi_7$和$\Pi_{13}^{13}$，参与形成离域π键的原子越多，离域能越大，离子越稳定。因此$(C_6H_5)_3CCl$中的Cl最活泼，而$C_6H_5CH_2Cl$产生的离子最不稳定，其中的Cl的活泼性最差。

例22. 试比较下列氯化物的偶极矩和C—Cl键键长的大小，并说明理由：



$$CH_3Cl、CH_2=CHCl、CH\equiv CCl$$

解： CH_3Cl中C以sp^3杂化形成4个σ键，所以C—Cl间只有一个σ单键，键长最长。

$CH_2=CHCl$中除了σ键外，还形成一个共轭双键Π_3^4，因此C—Cl间除σ键外还含有部分离域π键成分，键长比CH_3Cl的短。$CH\equiv CCl$中则形成2个Π_3^4共轭双键，其C—Cl间除σ键外，含有两个离域π键的成分，键长最短。

由于形成大π键后，π电子的离域化使偶极矩减小，分子偶极矩递变顺序是：



$$CH_3Cl>CH_2=CHCl>CH\equiv CCl$$

例23. 试比较CO_2、CO和丙酮中CO键键长的大小，并说明理由。

解： C原子最外层电子组态为$2s^2 2p^2$

O原子最外层电子组态为$2s^2 2p^4$

CO_2分子中C原子进行sp杂化，分别与两个O原子形成σ键，为一直线型分子，仍有两个轨道瓣方向相互垂直且与键轴方向垂直的p电子，而每个O原子尚有三个电子排布在两个相互垂直的p轨道上，可以形成两个Π_3^4大π键，C—O键键长比一般C≡O叁键稍长。

CO分子中的C—O叁键由一个π键、一个π配键和一个σ键构成，键长最短，丙酮分子中C原子进行sp^2，与O原子形成一个σ键外，还有一个垂直于分子平面的p轨道上有一个未成键的电子，可与O的一个p电子构成π键，C—O键为双键，键长最长。

例24. 对于极性分子ab，若分子轨道中的一个电子有90%的时间在a的原子轨道Ψ_a上，10%的时间在b的原子轨道Ψ_b，求描述该分子轨道波函数的形式（此处不考虑原子轨道间的重叠）。

解： 设分子轨道波函数为$\phi = c_a\Psi_a + c_b\Psi_b$

因电子出现在各原子轨道上的几率与原子轨道前的系数平方成正比，所以

$$\left(\frac{c_a}{c_b}\right)^2 = \frac{90}{10}$$

得$c_a = \pm 3c_b$，代入分子轨道中$\phi = c_b\Psi_b \pm 3c_b\Psi_a = c_b(\Psi_b \pm 3\Psi_a)$

分子轨道是归一化的，因此有

$$\int_{全空间}\phi^2 d\tau = c_b^2\int_{全空间}(\Psi_b \pm 3\Psi_a)^2 d\tau = 1$$

由于Ψ_b和Ψ_a都是归一化的波函数，有

$$\int_{\text{全空间}} \phi^2 \mathrm{d}\tau = c_b^2 \int_{\text{全空间}} (\Psi_b + 3\Psi_a)^2 \mathrm{d}\tau = c_b^2 \left(\int \Psi_b^2 \mathrm{d}\tau + 6\int \Psi_b \Psi_a \mathrm{d}\tau + 9\int \Psi_a^2 \mathrm{d}\tau \right)$$

忽略重叠积分，可得

$$\int_{\text{全空间}} \phi^2 \mathrm{d}\tau = c_b^2 \left(\int \Psi_b^2 \mathrm{d}\tau + 9\int \Psi_a^2 \mathrm{d}\tau \right) = 10c_b^2 = 1$$

因此 $c_b = \pm \dfrac{1}{\sqrt{10}}$

$$\phi = \frac{3\Psi_a + \Psi_b}{\sqrt{10}} \text{或} \phi = -\frac{3\Psi_a + \Psi_b}{\sqrt{10}}$$

例 25. 要使 HCl 分子的转动状态由 $J=3$ 和 $m=0$ 变为 $J=4$ 和 $m=-3$，计算需吸收多少能量？相应的转动光谱频率为多少？已知 HCl 的键长为 $R_e = 1.28 \times 10^{-10}$ m。

解： 氢原子和氯原子的质量分别为

$$m(\mathrm{H}) = \frac{1.01}{6.02 \times 10^{23}} = 1.68 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

$$m(\mathrm{Cl}) = \frac{34.98}{6.02 \times 10^{23}} = 58.09 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

HCl 分子的折合质量为

$$\mu = \frac{m(\mathrm{H}) \cdot m(\mathrm{Cl})}{m(\mathrm{H}) + m(\mathrm{Cl})} = \frac{1.68 \times 10^{-27} \times 58.09 \times 10^{-27}}{1.68 \times 10^{-27} + 58.09 \times 10^{-27}} = 1.68 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$$

HCl 分子的转动惯量为

$$I = \mu R_e^2 = 1.68 \times 10^{-27} \times (1.28 \times 10^{-10})^2 = 2.67 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg \cdot m^2}$$

由于转动能级为 $E_J = \dfrac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$，只与量子数 J 有关而与量子数 m 无关，因此由 $J=3$ 到 $J=4$ 的转动能级跃迁需要吸收的能量为

$$\Delta E = E_4 - E_3 = \frac{[4 \times (4+1) - 3 \times (3+1)]h^2}{8\pi^2 I} = \frac{8h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= \frac{8 \times (6.62 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.14^2 \times 2.67 \times 10^{-47}} = 1.68 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$$

需要吸收频率为 ν 的光子，光子的能量为 $h\nu = \Delta E$，因此

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1.68 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}}{6.62 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}} = 2.54 \times 10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}$$

例 26. 已知 HCl 分子的纯转动光谱线的间距为 $21.10\,\mathrm{cm^{-1}}$，求其转动惯量 I 和平衡核间距 R_e。

解： 双原子分子的转动光谱线间距 $2\tilde{\nu} = 2B = \dfrac{2h}{8\pi^2 IC} = 21.10\,\mathrm{cm^{-1}}$

可得 $B = 10.55\,\mathrm{cm^{-1}} = 1055\,\mathrm{m^{-1}}$

因 $B = \dfrac{h}{8\pi^2 IC}$

所以 $I = \dfrac{h}{8\pi^2 BC} = \dfrac{6.63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}}{8 \times (3.14)^2 \times 3.0 \times 10^8\,\mathrm{m \cdot s^{-1}} \times 1055\,\mathrm{m^{-1}}}$

$= 2.67 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg \cdot m^2}$

HCl 的折合质量 $\mu = 1.63 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$

$$R_e=\sqrt{\frac{I}{\mu}}=\sqrt{\frac{2.67\times10^{-47}\,\mathrm{kg\cdot m^2}}{1.63\times10^{-27}\,\mathrm{kg}}}=1.28\times10^{-10}\,\mathrm{m}$$

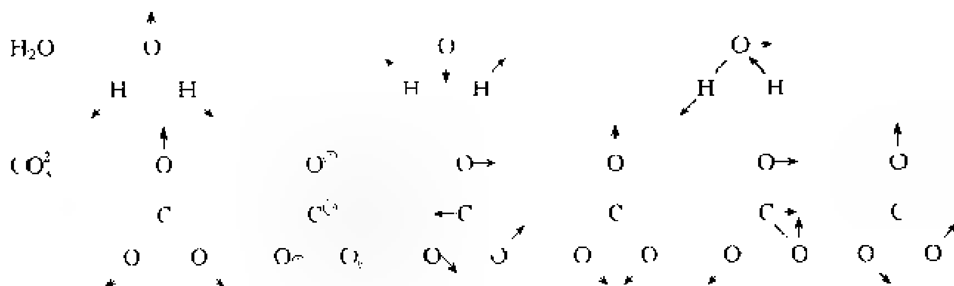
例 27. H_2O、NO_2、CO_3^{2-}（平面型）和 NO_3^-（锥型）各有哪些简正振动模式？其中哪些是红外活性的？

解：线性分子的振动自由度为 $f=3n-5$，非线性分子的振动自由度为 $f=3n-6$，其中 n 为分子所含原子的数目，因此 H_2O 的简正振动模式有 $3\times3-6=3$ 种，分别为对称性伸缩、非对称伸缩和弯曲振动。只有能够引起分子偶极矩变化的简正振动才有红外光谱即红外活性的，H_2O 的三种振动模式均为红外活性的。

NO_2 也是有对称性伸缩、非对称伸缩和弯曲振动三种，且都是红外活性的。

CO_3^{2-} 的简正振动模式有 $3\times4-6=6$ 种，分别为对称性伸缩、非对称伸缩和三种面内弯曲、一种面外弯曲，其中除对称性伸缩不改变分子的几何构型，因此不改变偶极矩外，其他五种振动模式均是红外活性的。

NO_3^- 和 CO_3^{2-} 类似，也有 6 种振动模式。由于 NO_3^- 的四个原子不在同一个平面内，其对称性伸缩虽不改变分子的几何构型，却可以引起偶极矩的变化，因此 6 种振动模式都是红外活性的。



5.4 习 题

1. 氢原子的1s电子在 $r=100$pm 的球形界面内出现的几率为__________。

2. 氢原子与类氢离子系统的能量由__________决定，多电子原子中电子的能量由__________决定。

3. 氢原子的3d电子的轨道运动角动量为__________，有__________种角动量在 z 轴方向取值。

4. 某原子有一个3d电子，表征这个电子状态的量子数的可能取值是 $n=$_____、$l=$_____、$m=$__________和 $m_s=$__________。

5. 当一个电子从氢原子的 $n=3$ 的能级跃迁至 $n=2$ 的能级时，发射出的光子的波长为__________。

6. $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子中 C=C 键长__________（填"大于"、"小于"或"等于"）$CH_2=CH_2$ 的双键键长。

7. $CH_2=CH-C(=O)-CH$ 分子中离域 π 键的类型为__________。

8. 分子的红外光谱是由__________能级间跃迁所产生的光谱。

9. Cl_2、CO_2、CO、H_2O 和 NH_3 中，具有转动光谱的分子是__________。

10. 已知氢原子基态波函数为

$$\Psi_{1s} = (\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

(a) 试求氢原子基态的能量和角动量

(b) 求氢原子 Ψ_{1s} 在 $r = a_0$ 和 $r = 2a_0$ 处的比值

11. 已知氢原子的波函数

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cos\theta$$

试回答下列问题：

(a) 原子轨道能量 $E = ?$

(b) 轨道角动量 $M = ?$

(c) 轨道角动量 M 和 z 轴的夹角是多少度？

(d) 几率密度极大值的位置在何处？

12. He 原子的激发态 $(2s)^1(2p)^1$ 的轨道角动量是多少？自旋角动量是多少？

13. 写出 Li^{2+} 离子的薛定谔方程，说明该方程的意义，写出 Li^{2+} 1s 态的波函数并计算：

(a) 1s 电子径向分布最大值离核的距离。

(b) 1s 电子离核的平均距离

(c) 1s 电子几率密度最大处离核距离。

(d) 比较 Li^{2+} 离子的 2s 和 2p 态能量的高低

(e) Li 原子的第一电离能（按 Slater 屏蔽常数算有效核电荷）。

14. 处于激发态 $\Psi_{2,1}$ (r, θ, φ) 的氢原子的电子轨道角动量 M 为多少？轨道角动量 M 与 z 轴之间的夹角 θ 多大？

15. 氢原子中处于 Ψ_{2p_z} 状态的电子，其角动量在 x 轴和 y 轴上的投影是否具有确定值？若有，其值是多少？若没有，其平均值是多少？

16. 氢原子中处于 Ψ_{2p_z} 状态的电子，其角动量在 x 轴、y 轴、z 轴上的投影是否具有确定值？若有，其值是多少？若没有，其平均值是多少？

17. 处于 $l = 2$ 的电子，其自旋角动量与轨道角动量的相对方向有哪些？

18. 比较氢原子中处于 Ψ_{2s} 和 Ψ_{2p_z} 的电子出现在 $r = a_0$ 的圆球内几率的大小。

19. 已知 He 原子的第一电离能 $I_1 = 3.94\times10^{-18}$J，试计算：

(a) 第二电离能；(b) 在 1s 轨道中两个电子的互斥能；

(c) 有效核电荷；(d) 屏蔽常数。

20. 已知 Li 和 Be 的第一电离能分别为 8.65×10^{-19}J 和 1.49×10^{-18}J，计算它们的 2s 电子的有效核电荷 Z' 以及屏蔽常数 σ。

21. 证明类氢原子基态的径向分布函数中极大值是在 a_0/Z 处。

22. 对于 1s 状态的氢原子，计算电子在离核 0 到 2.00×10^{-10}m 范围内的几率。

23. 计算 Ar 的第八电离能。

24. 说明下列每一对中哪一个的量较大：(a) H 或 He^+ 的基态能量；(b) K 或 K^+ 的电离能；(c) H 或 He^+ 基态电子吸收的最长波长。

25. 对于下列每一对原子，说明哪一个原子具有更高的第一电离能（参考周期表）：

(a) Na，K；(b) K，Ca；(c) Cl，Br；(d) Br，Kr。

26. 写出 Ti^{2+}、Ti^{3+}、Ti^{4+}、V^{2+}、V^{3+}、V^{4+}、V^{5+}、Mn^{2+}、Mn^{3+}、Mn^{4+}、Mn^{6+}、Mn^{7+} 的外层电子结构，并说明四价钛、五价钒、二价锰比较稳定的原因。

27. 比较 Cu 和 K 化学性质的异同，说明主族元素和副族元素的异同

28. 比较 H 中 2s 电子、He^+ 中 2s 电子和 He（$1s^1 2s^1$）中 2s 电子能量的大小。

29. 下列分子有无大 π 键，如果有则写出其大 π 键的类型。

CH_4　$CH_3-CH_2-CH=CH_2$　$CH_2=C=O$　C_6H_5Cl

C_6H_5CN　$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$　$CO(NH_2)_2$

30. 写出 O_2、O_2^+、O_2^-、O_2^{2-} 的键级、键长长短次序及磁性。

31. C_2 基态为反磁性分子，试写出其电子组态，实验测定 C_2 分子键长为 124pm，比 C 原子共价双键半径和（2×67pm）短，试说明其原因

32. 按分子轨道理论写出 NF，NF^+，NF^- 基态时的电子组态，说明它们的不成对电子数和磁性

33. 试比较 CO_2、CO 和丙酮中 CO 键键长的大小，并说明理由。

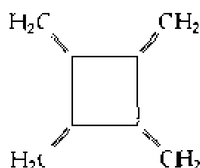
34. 试比较 NH_3、$N(CH_3)_3$、$C_6H_5NH_2$、CH_3CONH_2 的碱性，并说明理由。

35. 用分子轨道理论解释 N_2、O_2 和 F_2 分子键长的相对次序。

36. 用分子轨道理论讨论氢化锂分子的成键情况。

37. 按环丁二烯是平面正方形构型，用 HMO 求环丁二烯 π 电子能级。

38. 写出四次甲基环丁烷



的久期行列式和 π 电子能级。

39. 已知$^{12}C^{16}O$的转动惯量为 $1.456\times10^{-46}kg\cdot m^2$，求纯转动光谱中前四条谱线的频率与波长

40. H_2 与 Cl_2 的基本振动频率分别为 $4395.24cm^{-1}$ 和 $564.9cm^{-1}$，求它们的零点能

41. Br_2 的基本振动波数为 $323.2cm^{-1}$。求其第一振动能级与基态能级的能量差 Br_2 的振动光谱是否在红外吸收光谱中出现，为什么？

42. $H^{35}Cl$ 的基本振动频率为 $8.667\times10^{13}s^{-1}$，若 $H^{35}Cl$ 和 $H^{36}Cl$ 键的力常数相同，问它们的红外吸收光谱的谱线间隔是多少？

43. HI 的近红外基本谱带为 $2230.1cm^{-1}$，求它的弹力常数。

44. 空气中一般含有 N_2、O_2、CO_2、H_2O、NH_3（痕量），这些分子中哪些会有红外光谱？哪些会有远红外光谱？

45. HBr 的远红外光谱邻近二条谱线间间隔为 $16.94cm^{-1}$，求 HBr 的键长。

5.5 参考答案

1. $D=r^2R^2=4r^2\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$，$P=\int_0^{10^{-7}}D\,dr$

2. 氢原子与类氢离子能量由 n 决定，多电子原子中电子能量由 n、l 决定。

3. $M=[l(l+1)]^{1/2}(h/2\pi)=\sqrt{6}(h/2\pi)$ 或 $2.58\times10^{-34}J\cdot s$；有 5 种角动量 z 轴分量取值，即 $M_z=m\hbar$

2π), m 取 0、±1、±2

4. $n = 3$, $l = 2$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$

5. $\Delta E = E_3 - E_2 = -2.18\times 10^{-18}\times\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right)$, $\Delta E = hc/\lambda$

$\lambda = hc/\Delta E = 6.56\times 10^{-7}$m 或 656nm

6. 填入于 因 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 分子中 π 键是离域 π 键

7. Π_4^4

8. 振动

9. CO, H_2O。极性分子才有转动光谱

10. (a) $E_{1s} = -2.18\times 10^{-18}\times\frac{Z^2}{n^2} = -2.18\times 10^{-18}$J

$M_{1s} = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} = 0$

(b) $\frac{\Psi_{1s}(r = a_0)}{\Psi_{1s}(r = 2a_0)} = \frac{\exp(-a_0/a_0)}{\exp(-2a_0/a_0)} = e$

11. (a) $E = -2.18\times 10^{-18}\times\frac{Z^2}{n^2} = -5.45\times 10^{-18}$J

(b) $M = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} = 1.49\times 10^{-34}$J·s

(c) $M_z = \frac{mh}{2\pi}$, p_z 轨道 $m = 0$, $\cos\theta = \frac{M_z}{M} = 0$, $\theta = 90°$

(d) $\frac{d^2\Psi^2}{dr^2} = 0$, 解得 $r = 2a_0$

12. $M_L = [L(L+1)]^{1/2}h/(2\pi) = 1.49\times 10^{-34}$J·s

$S = 1/2 + 1/2 = 1$, $M_S = [S(S+1)]^{1/2}h/(2\pi) = 1.49\times 10^{-34}$J·s

13. $-\frac{h^2}{8\pi\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi - \frac{3e\Psi}{4\pi\varepsilon_0 r} = E\Psi$

(a) $D = r^2R^2 = 2r^2\left(\frac{3}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$, $\frac{dD}{dr} = 0$, 解得 $r = \frac{a_0}{3}$

(b) $\langle r\rangle = \frac{\int\Psi_{1s}\hat{H}\Psi_{1s}d\tau}{\int\Psi_{1s}\Psi_{1s}d\tau} = \frac{a_0}{2}$

(c) $\Psi_{1s}^2 = \pi\left(\frac{1}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$, $r\to 0$ 时 Ψ_{1s} 最大.

(d) 相同

(e) $\Delta E_{电离} = E(Li^+) - E(Li) = 9.21\times 10^{-19}$J

14. $M = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} = 1.49\times 10^{-34}$J·s, $M_z = \frac{mh}{2\pi}$,

代入 $\cos\theta = \frac{M_z}{M} = 0$, 解得 $\theta = 45°$

15. $\Psi_{2p_z} = \Psi_{210}$, $M_z = mh/(2\pi)$, $M = [l(l+1)]^{1/2}h/(2\pi)$, $\cos\theta = M_z/M$, $\theta = 90°$, 角动量在 xy 平面内, ϕ 不确定, 因此角动量在 x 轴和 y 轴上的投影没有确定值。因角动量在 xy 平面以原点为中心的圆周面上, 因此在 x 轴和 y 轴上投影的平均值为 0

16. $\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} r\exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)\sin\theta\cos\phi$

$\hat{M}_x = \frac{ih}{2\pi}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$, $\hat{M}_y = \frac{ih}{2\pi}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$, $\hat{M}_z = \frac{ih}{2\pi}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$

$\hat{M}_x\Psi_{2p_x} = 0$, 因此在 x 轴投影有确定值, 为 0。在 y 轴和 z 轴投影没有确定值。

$M_z = \frac{\int \Psi_{2p_x}^* \hat{M}_z \Psi_{2p_x} d\tau}{\int \Psi_{2p_x}^* \Psi_{2p_x} d\tau}$ 0，同理 $\frac{25h^2}{8m\pi^2}$

17. $\cos\theta = M_z/M$，$M = [l(l+1)]^{1/2}h/(2\pi)$，$M_z = mh/(2\pi)$

$l=2$ 时相应 $m=0$、±1、±2，求得相应轨道角动量与 z 轴夹角 θ 为 $90°$、$65.91°$、$35.26°$、$144.74°$、$114.09°$

$M_s = [s(s+1)]^{1/2}h/(2\pi)$，$M_{s_z} = m_s h/(2\pi)$，$s=1/2$，$m_s=\pm1/2$

$\cos\theta = M_{s_z}/M_s$，自旋角动量与 z 轴夹角 θ 为 $54.74°$ 和 $125.26°$

18. $P = \int_0^{a_0} r^2 R_{n,l}^2 dr$，因 Ψ_{2p_x} 和 Ψ_{2p_z} 的 n 和 l 均相同，R 由 n 和 l 决定，因此处于 $2p_x$ 和 $2p_z$ 轨道上的电子在 $r=a_0$ 的圆球内出现的几率相等

19. (a) $\Delta E_{第二} = 0 - E_{1s}(He^+) = 8.72\times10^{-18}$J

(b) $E_{总} = -\Delta E_{第一} - \Delta E_{第二} = -4.78\times10^{-18}$J

(c) $\Delta E_{第一} + \Delta E_{第二} = 2\times(2.18\times10^{-18}\times Z^{*2})$，解得 $Z^*=1.7$

(d) $Z^* = Z - \sigma$，$\sigma = 0.3$

20. $\Delta E(Li)_{第一} = -E_{2p}(Li) = 2.18\times10^{-18}\times Z_{2s}^{*2}(Li)/4$

解得 $Z_{2s}^*(Li) = 1.26$；由 $Z_{2s}^*(Li) = Z - \sigma_{1s\to2s}(Li)$，得 $\sigma_{1s\to2s}(Li) = 1.74$

$\Delta E(Be)_{第一} = E(Be^+) - E(Be)$

$= 2.18\times10^{-18}\times Z_{2s}^{*2}(Be^+)/4 - 2\times(2.18\times10^{-18}\times Z_{2s}^{*2}(Be)/4)$

设 $\sigma_{1s\to2s}(Be) = \sigma_{1s\to2s}(Li)$，得 $Z_{2s}^*(Be) = 1.98$，$\sigma_{2s}(Be) = 2.02$

由 $\sigma_{2s}(Be) = \sigma_{1s\to2s}(Be) + \sigma_{2s\to2s}(Be)$，得 $\sigma_{2s\to2s}(Be) = 0.28$

21. $D = r^2R^2 = 4r^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$，解 $\frac{dD}{dr}=0$，得 $r=\frac{a_0}{Z}$

22. $D = r^2R^2 = 4r^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$

$P = \int_0^{200pm} D dr = 0.9807$

23. Ar^{7+} 电子排布 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$；Ar^{8+} 电子排布 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^0$

$\Delta E_{电离} = E(Ar^{8+}) - E(Ar^{7+}) = 2.18\times10^{-18}\times Z_{3s}^{*2}/9$，$\sigma_{3s} = 8\times0.85+2=8.8$

$Z_{3s}^* = Z - \sigma_{3s} = 9.2$，$\Delta E_{电离} = 2.05\times10^{-17}$J

24. (a) $E_{1s} = -2.18\times10^{-18}\times Z^{*2}$，因 $Z^*(H) < Z^*(He^+)$，所以 $E_{1s}(H) > E_{1s}(He^+)$

(b) $\Delta E_{电离}(K) = E(K^+) - E(K)$，$\Delta E_{电离}(K^+) = E(K^{2+}) - E(K^+)$，$\Delta E_{电离}(K^+) > \Delta E_{电离}(K)$

(c) $\Delta E = E_{2s} - E_{1s} = hc/\lambda$，$\lambda(H) > \lambda(He^+)$

25. (a) Na；(b) Ca；(c) Cl；(d) Kr

26. Ti^{2+} $3d^24s^0$，Ti^{3+} $3d^14s^0$，Ti^{4+} $3d^04s^0$；

V^{2+} $3d^34s^0$，V^{3+} $3d^24s^0$，V^{4+} $3d^14s^0$，V^{5+} $3d^04s^0$；

Mn^{2+} $3d^54s^0$，Mn^{3+} $3d^44s^0$，Mn^{4+} $3d^34s^0$，Mn^{6+} $3d^14s^0$，Mn^{7+} $3d^04s^0$

Ti^{4+} 和 V^{5+} 的外层电子结构相同，均为 $3d^04s^0$，是全空结构，因此较稳定

Mn^{2+} 的外层电子结构为 $3d^54s^0$，3d 轨道半充满，4s 轨道全空，因此较稳定。

27. Cu 外层电子组态 $3d^{10}4s^1$，K 外层电子组态 $4s^1$。Cu 失去一个 4s 电子成一价 Cu，外层电子是 d^{10} 结构；K 失去 4s 电子成 K^+，外层电子为 $3s^23p^6$ 结构。Cu^+ 可失去 3d 轨道上的一个电子成为 Cu^{2+}，副族元素有多种变价。

28. $E_{2s} = -2.18\times10^{-18}\times Z^{*2}/4$，$Z^* = Z - \sigma$，$Z^*(H) = Z = 1$，$Z^*(He^+) = 2$，$Z^*(He) = 2 - 0.85 = 1.15$，可知 $E_{2s}(H) > E_{2s}(He) > E_{2s}(He^+)$

29. $CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$ 无大π键；$CH_2=C=O$ Π_3^4；C_6H_5Cl Π_7^8；

C_6H_5CN Π_8^8；$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$ Π_{14}^{14}；$CO(NH_2)_2$ Π_4^6

30. O_2 电子组态 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$

O_2^+ 电子组态 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^0$

O_2^- 电子组态 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^1$

O_2^{2-} 电子组态 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$

O_2：键级 2，顺磁性；O_2^+，键级 2.5，顺磁性；O_2^-：键级 1.5，顺磁性，

O_2^{2-}：键级 1，反磁性；键长，$O_2^{2-}>O_2^->O_2>O_2^+$；磁性：$O_2>O_2^+\sim O_2^->O_2^{2-}$

31. C_2 电子组态：$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$

C–C 间成一个σ键和两个π键，C=C 共价双键有一个σ键和一个π键，C_2 键级大，因而键长比 C 原子共价双键半径和短

32. $NF(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2$，2 个不成对电子，顺磁性；

$NF^+(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^1$，1 个不成对电子，顺磁性；

$NF^-(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^3$，1 个不成对电子，顺磁性

33. 丙酮中 CO 键长 > CO_2 中 CO 键长 > CO 键长；因丙酮中 CO 为双键（一个σ键 + 一个π键），CO_2 中为σ键 + 两个 Π_3^4，CO 为三键（一个σ键 + 两个π键）

34. 碱性大小顺序 $N(CH_3)_3>NH_3>C_6H_5NH_2>CH_3CONH_2$

$C_6H_5NH_2$ 和 CH_3CONH_2 中 N 原子上的孤对电子参与形成 Π_7^8 和 Π_3^4 离域π键，因而孤对电子比较稳定，且 CH_3CONH_2 中 O 电负性大，使 N 上孤对电子向 O 的方向转移，使 N 更不容易给出电子，其碱性最弱 $N(CH_3)_3$ 中三个 CH_3 基团排斥 N 上孤对电子，使其易于给出电子，因此碱性大。

35. $N_2(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2$，成一个σ键，两个π键

$O_2(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1$，成一个σ键，两个叁电子π键

$F_2(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2$，成一个σ键

因此键长顺序 $N_2<O_2<F_2$

36. $LiH(He)(1\sigma)^2$，成一个σ型共价键

37.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0,\quad x=\frac{\alpha-E}{\beta}，得 x_1=-2，x_2=0，x_3=0，x_4=2$$

$E_1=\alpha+2\beta$，$E_2=E_3=\alpha$，$E_4=\alpha-2\beta$

38.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & x & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0，其中\ x=\frac{\alpha-E}{\beta}$$

$x=2.414，1，1，0.414，-0.414，-1，-1，-2.414$

$E_1 = \alpha + 2.414\beta$, $E_2 = E_3 = \alpha + \beta$, $E_4 = \alpha + 0.414\beta$, $E_5 = \alpha - 0.414\beta$

$E_6 = E_7 = \alpha - \beta$, $E_8 = \alpha - 2.414\beta$

39. 频率 $\nu = 2(J+1)h/(8\pi^2 I)$, $J = 0,1,2,3$, 波长 $\lambda = c/\nu$, 求得

$\nu_1 = 1.153\times10^{11}\,s^{-1}$, $\nu_2 = 2.305\times10^{11}\,s^{-1}$, $\nu_3 = 3.458\times10^{11}\,s^{-1}$, $\nu_4 = 4.611\times10^{11}\,s^{-1}$,

或 $\tilde{\nu}_1 = 384.2\,m^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 768.5\,m^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 1152.7\,m^{-1}$, $\tilde{\nu}_4 = 1537.0\,m^{-1}$,

$\lambda_1 = 2.603\times10^{-3}\,m$, $\lambda_2 = 1.302\times10^{-3}\,m$, $\lambda_3 = 8.675\times10^{-4}\,m$, $\lambda_4 = 6.506\times10^{-4}\,m$

40. 单个分子 $\epsilon_0 = h\nu_0/2 = hc\tilde{\nu}_0/2$, $E_0 = 6.022\times10^{23}\epsilon_0$,

$E_0(H_2) = 26.306\,kJ\cdot mol^{-1}$, $E_0(Cl_2) = 3.38\,kJ\cdot mol^{-1}$

41. $E_n = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right)$, $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu_0 = hc\tilde{\nu}_0 = 6.42\times10^{-21}\,J$

Br_2 的振动光谱不出现在红外吸收光谱中，因 Br_2 是非极性分子、偶极矩为零

42. $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, $d\tilde{\nu}_0 = -\frac{1}{4\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu^3}}d\mu = -\frac{\tilde{\nu}}{2\mu}d\mu$, $\mu = \frac{m(H)m(Cl)}{m(H)+m(Cl)}$

$d\mu = \frac{m^2(H)}{[m(H)+m(Cl)]^2}dm(Cl)$, $\Delta\tilde{\nu} = -\frac{\tilde{\nu}_0 m(H)}{2m(Cl)[m(H)+m(Cl)]}\Delta m(Cl) = -0.125\,cm^{-1}$

43. $\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$, $\mu = \frac{m(H)m(I)}{m(H)+m(I)}$, $M = \sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} = 1.49\times10^{-34}\,J\cdot s$

44. CO_2、H_2O、NH_3 会有红外光谱；H_2O 有近红外光谱。

45. $\tilde{\nu}_0 = 2h/(8\pi^2 cI)$, $I = \mu R_e^2$, $\mu = m(H)m(Br)/[m(H)+m(Br)]$, 得 $R_e = 1.419\times10^{-10}\,m$

第6章　统计热力学初步

6.1　主要内容辨析

6.1.1　宏观状态、分布和微观状态的关系

统计力学是联系宏观性质与微观性质的桥梁。通常所谓系统处于一定的状态，都是指宏观状态。这时，各种宏观性质如 T、P、U、S 等均具有确定的数值。然而从微观角度考察，系统仍处于瞬息万变的运动之中。

分子的运动形式可以分为作为整体的平动及构成分子的各原子间的相对运动，后者可区分为转动和振动，以及原子中的电子运动和核运动。

微观粒子的运动实际上是量子化的，系统的微观状态是一种量子态，即由 N 个分子各自所处的量子态代表系统的量子态。而每一个分子的量子态又可近似地由平动量子态、转动量子态和振动量子态以及电子量子态和核量子态来分别表示。这些量子态具有一定的能量，称为能级。当有两个以上的量子态的能量相同时，该能级为多重的能级，它所包含的量子态数称为多重度。

所谓分布指按能级分布和按量子态分布，本章主要讲能级分布。能级分布就是指微观粒子在编号为0、1、2…的各能级上的分布，例如：

能级　　　ε_0、ε_1，ε_2，…，ε_i，…

能级多重度　g_0，g_1，g_2，…，g_i，…

粒子分布数　n_0、n_1，n_2，…，n_i，…

说明处于能量为 ε_i，多重度为 g_i 的第 i 个能级上的分子数为 n_i。g_i 是同处于能级 ε_i 上的不同量子态的数目。

当独立粒子系统处于一定的宏观状态，分子总数为 N，能量为 U，体积为 V，可以有不同的分布。它们均应满足下列两个条件：

$$\sum_i n_i = N \qquad \sum_i n_i\varepsilon_i = U$$

每一种分布可包含一定数量的微观状态。所有符合以上两式的可能的分布是介于宏观状态与微观状态的一个中间层次。

每一种分布所包含的微观状态数量可以利用排列组合公式计算。对于定域子粒子系统

$$W_D = N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

而对于离域子系统则有

$$W_D = \prod_i (n_i+g_i-1)!/[n_i!(g_i-1)!]$$

在温度不太低、密度不太高，粒子的质量不太小时，离域子粒子系统某一种分布所具有的微观状态数是

$$W_D = \prod_i g_i^{n_i}/n_i!$$

对于一定 N、U、V 的宏观状态，它所拥有的总微观状态数 Ω 则有

$$\Omega = \sum_D W_D$$

其中 D 代表所有可能的分布。

6.1.2 玻尔兹曼分布

玻尔兹曼分布就是微观状态数最大的分布，根据等几率原理，玻尔兹曼分布也就是最可几分布。

玻尔兹曼证明，分布在任一能级 ε_i 的粒子数目为：

$$n_i = \frac{N}{q} g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$$

式中 N 为系统内粒子总数；q 为粒子配分函数；g_i 为与能级 ε_i 相对应的多重度；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。

热力学系统达到平衡时，它的能级分布几乎不随时间而变化，这就是平衡分布。也就是说，系统主要在微观状态数最大的分布中的各个微观状态之间变来变去，所以，微观状态数最大的分布就是平衡分布。

总之，玻尔兹曼分布、微观状态数最大的分布、最可几分布和平衡分布是各自从不同角度阐明同一分布，它们在实质上是一样的。

玻尔兹曼分布适用于独立粒子系统或近独立粒子组成的系统，不适用于相依粒子系统。这里所说的“粒子”应包括分子、原子和离子等微观粒子，有时也统称为分子。

6.1.3 粒子配分函数

玻尔兹曼分布公式中的 $q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$，称为粒子的配分函数。式中 g_i 是相应的 ε_i 能级的不同量子态数，是正整数，$\sum g_i$ 就是一个粒子的可能的能级所对应的量子态数的总和，而玻尔兹曼因子 $\exp[-\varepsilon_i/(kT)]<1$，因而有 $g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]<g_i$，可以认为 $g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$ 就是粒子在能级 ε_i 的 g_i 个量子态上分布时真正“有效”的部分，可以称为“有效状态”，因此，$\sum g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$ 应称为粒子的“有效状态和”。如果用 ε_j 代表任一量子态，则有 $q = \sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right)$

在处于平衡状态的孤立系统中，根据等几率原理，系统的各个可能的微观状态出现的几率是相等的。这也就是说，一个粒子在各个可能的量子状态上出现的几率也必然是相等的，一个粒子的 N 次行为就等同于 N 个粒子的一次行为。所以，一个粒子的配分函数就可以反映系统中 N 个粒子的分布情况

粒子配分函数的定义适用于粒子的任何一种运动形式，而且粒子的配分函数等于各种独立运动的配分函数的连乘积，即：

$$q = q_{平} \cdot q_{转} \cdot q_{振} \cdot q_{电} \cdot q_{核}$$

其中

$$q_{平} = \sum_i g_{i,平}\exp[-\varepsilon_{i,平}/(kT)]$$

$$q_{转} = \sum_i g_{i,转}\exp[-\varepsilon_{i,转}/(kT)]$$

$$q_{振} = \sum_i g_{i,振}\exp[-\varepsilon_{i,振}/(kT)]$$

$$q_{电} = \sum_i g_{i,电}\exp[-\varepsilon_{i,电}/(kT)]$$

$$q_{核} = \sum_i g_{i,核}\exp[-\varepsilon_{i,核}/(kT)]$$

由于 q 中包括了各种运动的配分函数，所以也叫全配分函数。

粒子配分函数可由粒子的微观结构和微观运动来求得，而系统的各种热力学性质又可用

粒子配分函数来表达，所以粒子配分函数像一座桥梁一样，可以沟通系统的宏观热力学性质与粒子的微观结构和微观运动之间的关系。

6.1.4 玻尔兹曼熵公式

玻尔兹曼熵公式 $S=k\ln\Omega$ 是1896年由玻尔兹曼首先提出的，普朗克后来证明了它的正确性，适用于各种独立粒子系统。

玻尔兹曼熵公式的重要意义在于：首先，它表达了熵的本质，Ω 是系统的总微观状态数，其值愈大，系统的无序性愈大，熵值也就愈大，这表明系统的熵值是系统无序性的量度。其次，它沟通了物质的宏观性质和微观运动之间的关系，由 $S=k\ln\Omega$ 可以进一步导出系统的宏观性质熵与粒子的配分函数之间的关系，进而解决其他热力学函数的统计热力学计算方法；最后，它还阐明了孤立系统内熵增加原理的微观本质，因为玻尔兹曼熵公式也适用于非平衡态，当孤立系统从非平衡态向平衡态变化时，在宏观上就是由熵值小的状态向熵值大的状态过渡，在微观上就是由微观状态数小的状态向微观状态数大的状态变化，直到微态数最大。

由 $S=k\ln\Omega$ 计算的熵称为统计熵或光谱熵。根据撷取最大项法则，$\Omega\approx W_{\max}$，因此，$S=k\ln\Omega\approx k\ln W_{\max}$

6.1.5 能量零点标度的选择

能量零点的选择不同，虽然不影响玻尔兹曼分布公式，但分子的配分函数值将不同，通常可有两种规定。

规定Ⅰ　把分子的最低能级的能值定为 ε_0，于是有

$$q=g_0\exp[-\varepsilon_0/(kT)]+g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]+g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]+\cdots$$

规定Ⅱ　把分子的最低能级的能值定为零，于是有

$$q^0=g_0+g_1\exp[-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/(kT)]+g_2\exp[-(\varepsilon_2-\varepsilon_0)/(kT)]+\cdots$$

显然 q 与 q^0 之间有关系式

$$q=q^0\exp[-\varepsilon_0/(kT)]$$

规定Ⅰ意味着不同分子有一个公共的能量标度零点，而规定Ⅱ意味着不同分子有各自的计算能级能值的起点。

由于 $\varepsilon_{t,0}\approx0$、$\varepsilon_{r,0}=0$，所以 $q_t^0\approx q_t$，$q_r^0=q_r$。而对于振动来说，$q_v^0\neq q_v$。电子运动和核运动的 $q_e^0\neq q_e$，$q_n^0\neq q_n$。

熵和热容的值与能量零点选择无关，而热力学能、焓、亥姆霍茨函数和吉布斯函数的值按两种能量零点规定算出的值相差 $U(0K)$。

6.1.6 关于系综概念

热力学中研究对象是含大量分子（例如 N 个分子）在一定宏观条件下的系统。系综是指想像中的具有与所研究的具体系统同样宏观条件的（如 N、V、U 一定，或 N、V、T 一定，等等）足够多（例如 N 个）系统的集合。

吉布斯提出系综概念是为了解决用数学方法求热力学函数的统计平均值问题。设有 N、V、T 一定的系统，从宏观看系统能量 U 是一定的，但从微观看 U 是有波动的。可以认为平衡态的 U 是随时间变动的 U 的统计平均值。这需要了解该物理量随时间而变化的规律。解决大群分子包含时间的问题是很困难的，甚至是不可能的。

为了求该统计平均值可设想另外一条途径，即设有许多个（如 N 个）与所研究的具体

系统的宏观条件相同系统的集合。例如设有 N、V、T 一定的 N 个系统，这 N 个系统作为一个整体是孤立的，因而总能量是固定的。若在同一时刻这 N 个系统中有 N_1 个系统能量为 U_1，N_2 个的能量为 U_2，…，则这 N 个系统的平均能量

$$\langle U\rangle=\frac{N_1U_1+N_2U_2+\cdots}{N}$$

这称为 U 的系综平均。统计力学假定系综平均等于该物理量的时间平均。根据这假定，我们就可以用求系综平均的方法代替求时间平均，即把一个包含时间的问题改为一个与时间无关的问题了。

6.2 主要公式及适用条件

6.2.1 $$W_{D,L}=N!\,\Pi_i(g_i^{n_i}/n_i!)$$

式中 $W_{D,L}$ 为定域子系统分布 D 所拥有的微观状态数；N 为系统中粒子总数；n_i 为能级 ε_i 上的能级分布数；g_i 为相应能级 ε_i 的多重度。

6.2.2 $$W_{D,N}=\Pi_i(n_i+g_i-1)!/[n_i!\,(g_i-1)!]\approx\Pi_i(g_i^{n_i}/n_i!)$$

式中 $W_{D,N}$ 为离域子系统分布 D 所拥有的微观状态数；N 为系统中粒子总数；n_i 为能级 ε_i 的能级分布数；g_i 为相应能级 ε_i 的多重度。

6.2.3 $$n_i=(N/q)g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$$

式中 N 为系统中粒子总数；q 为粒子配分函数；g_i 为能级 ε_i 的多重度；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度；n_i 为能级 ε_i 上的能级分布数。

6.2.4 $$S=k\ln\Omega$$

式中 S 为系统的熵值；Ω 为系统的总微态数；k 为玻尔兹曼常数。

6.2.5 $$S=k\ln W_{max}$$

式中 S 为系统的熵值；W_{max} 为最可几分布的微态数；k 为玻尔兹曼常数。

6.2.6 $$q=\sum g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$$

式中 q 为粒子配分函数；g_i 为能级 i 的多重度；ε_i 为能级 i 的能量；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。

6.2.7 $$q=\sum_j\exp[-\varepsilon_j/(kT)]$$

式中 q 为粒子配分函数；ε_j 为量子态 j 的能量；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。

6.2.8 $$q=q_tq_rq_vq_eq_n$$

式中 q 为粒子配分函数，也称为全配分函数，q_t、q_r、q_v、q_e 和 q_n 分别为粒子的平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数、电子运动配分函数和核运动配分函数。

6.2.9 $$q_t=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot V$$

式中 q_t 为平动配分函数；m 为粒子的质量（kg）；V 为粒子运动空间体积（m^3）；T 为绝对温度；k 为玻尔兹曼常数；h 为普朗克常数。

6.2.10 $$q_r=\frac{T}{\sigma\Theta_r}\qquad\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2Ik}$$

式中 q_r 为双原子分子的转动配分函数；σ 为对称数；T 为绝对温度；Θ_r 为转动特征温度，I 为转动惯量；k 为玻尔兹曼常数；h 为普朗克常数。

6.2.11 $$q_v=\frac{1}{\exp[\Theta_v/(2T)]-\exp[-\Theta_v/(2T)]}$$

$$\Theta_v = h\nu/k$$

式中　q_v 为一维谐振子振动配分函数；Θ_v 为振动特征温度；T 为绝对温度；ν 为振动频率；h 为普朗克常数；k 为玻尔兹曼常数

6.2.12

$$q = q^0\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)$$

式中　q^0 是把粒子基态能级的能量值定为零、其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时的粒子配分函数。

6.2.13

$$q_t^0 \approx q_t \quad q_r^0 = q_r \quad q_v^0 = \frac{1}{1-\exp[-h\nu/(kT)]}$$

式中　q_t^0，q_r^0，q_v^0 分别是把粒子平动、转动、振动基态能级的能量值定为零，其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时的平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数。

6.2.14

$$U = NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V$$

$$U^0 = U - N\varepsilon_0$$

式中　N 为系统中粒子总数；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度；q 为粒子配分函数；U^0 为把粒子基态能量定为零，其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时的热力学能，ε_0 为粒子处于基态时的能量

6.2.15

$$C_{V,m}^0 = C_{V,m}$$

$$S^0 = S$$

$$A^0 = A - N\varepsilon_0$$

$$H^0 = H - N\varepsilon_0$$

$$G^0 = G - N\varepsilon_0$$

式中　$C_{V,m}^0$、S^0、A^0、H^0、G^0 分别为把粒子基态能级的能量值定为零，其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时系统的摩尔恒容热容、熵、赫姆霍茨函数、焓、吉布斯函数。

6.2.16

$$N\varepsilon_0 = U(0\text{K})$$

式中　$U(0\text{K})$ 可以认为是系统在 0K 时的热力学能。

6.2.17

$$C_{V,m} = R[T^2(\partial^2\ln q/\partial T^2)_V + 2T(\partial\ln q/\partial T)_V]$$

式中　$C_{V,m}$ 为系统的摩尔恒容热容；q 为粒子配分函数；T 为绝对温度。

6.2.18

$$H = NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V + NkTV(\partial\ln q/\partial V)_T$$

式中　H 为系统的焓；N 为系统的粒子总数；k 为玻尔兹曼常数；q 为粒子配分函数；T 为绝对温度。

6.2.19

$$S = k\ln(q^N/N!) + NkT(\partial\ln q/\partial T)_V \quad \text{（离域子系统）}$$

$$S = k\ln q^N + NkT(\partial\ln q/\partial T)_V \quad \text{（定域子系统）}$$

式中　S 为系统的熵；N 为系统的粒子总数；k 为玻尔兹曼常数；q 为粒子配分函数；T 为绝对温度。

6.2.20

$$A = -kT\ln(q^N/N!) \quad \text{（离域子系统）}$$

$$A = -kT\ln q^N \quad \text{（定域子系统）}$$

式中　A 为系统的赫姆霍茨函数；N 为系统的粒子总数；k 为玻尔兹曼常数；q 为粒子配分函数；T 为绝对温度。

6.2.21 $G = -NkT[\ln(q/N) + 1 - V(\partial \ln q/\partial V)_T]$ （离域子系统）

$G = -NkT[\ln q - V(\partial \ln q/\partial V)_T]$ （定域子系统）

式中 G 为系统的吉布斯函数，N 为系统的粒子总数，k 为玻尔兹曼常数，q 为粒子配分函数，T 为绝对温度。

6.2.22 $S = S_t + S_r + S_v$

式中 S 为系统的统计熵值，S_t、S_r、S_v 分别为系统的平动熵、转动熵、振动熵。

$$S_t = Nk\left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{V}{N}\right]\right\}$$

$$S_r = Nk\ln[eT/(\sigma\Theta_r)] \qquad \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

6.2.23 $\Delta_r\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_m = \Sigma_B\nu_B\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B$

式中 $\Delta_r\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_m$ 为反应的标准摩尔吉布斯自由能函数变值，ν_B 为反应中 B 物质计量系数，$\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B$ 为 B 物质的标准摩尔吉布斯自由能函数。

6.2.24 $\Delta_r H_m^{\ominus}(0K) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298K) - \Delta_r[H_m^{\ominus}(298K) - H_m^{\ominus}(0K)]_m$

$\Delta_r[H_m^{\ominus}(298K) - H_m^{\ominus}(0K)]_m = \Sigma_B\nu_B[H_m^{\ominus}(298K) - H_m^{\ominus}(0K)]_B$

式中 $\Delta_r[H_m^{\ominus}(298K) - H_m^{\ominus}(0K)]_m$ 为反应的标准摩尔焓函数变值，$\Delta_r H_m^{\ominus}(298K)$ 为 298K 时反应标准摩尔焓变，$\Delta_r H_m^{\ominus}(0K)$ 为 0K 时标准摩尔焓变。

6.2.25 $-R\ln K_p^{\ominus}(T) = \Delta_r\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_m + \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(0K)}{T}$

式中 $K_p^{\ominus}(T)$ 为绝对温度 T 时反应的标准平衡常数，$\Delta_r\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_m$ 为反应的标准摩尔吉布斯自由能变值，$\Delta_r H_m^{\ominus}(0K)$ 为 0K 时反应标准摩尔焓变。

6.2.26 $K_N = \Pi_B N_{B,e}^{\nu_B} = \Pi_B(q_{B,e}^0)^{\nu_B}\exp[-\Sigma_B\nu_B\varepsilon_{B,0}/(kT)]$

式中 K_N 为反应各组分粒子数平衡常数，$N_{B,e}$ 为平衡时组分 B 的粒子总数，ν_B 为 B 物质的计量系数，$q_{B,e}^0$ 为平衡时以基态能级的能量定为零，其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时 B 物质的配分函数，$\varepsilon_{0,B}$ 为 B 物质粒子基态能级的能量。

6.2.27 $K_p^{\ominus}(T) = [\Pi_B(q_{B,e}^0)^{\nu_B}]\left(\frac{kT}{Vp^{\ominus}}\right)^{\Sigma_B\nu_B}\exp\left(-\frac{\Sigma\nu_B\varepsilon_{B,0}}{kT}\right)$

式中 $K_p^{\ominus}$ 为反应标准平衡常数，ν_B 为 B 物质的计量系数，$q_{B,e}^0$ 平衡时以基态能级的能量定为零，其他能级的能量为相对于基态能级能量的相对值时 B 物质的配分函数，k 为玻尔兹曼常数，V 为粒子运动的空间体积，$p^{\ominus}$ 为标准压力，$\varepsilon_{B,0}$ 为 B 物质基态能级的能量。

6.2.28 $Z = q^N/N!$ （独立离域子系统）

$Z = q^N$ （独立定域子系统）

式中 Z 为系统配分函数，q 为分子配分函数。

6.2.29 $U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$H = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N} + VkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$S = k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$A = -kT\ln Z$$

$$G = -kT\ln Z + VkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{T,N}$$

式中 Z 为系统配分函数，U、H、S、A、G 为系统的热力学能、焓、熵、亥姆霍茨函数和吉布斯函数

6.3 例题解析

例1. 某原子的电子基态与第一激发态的能级间隔为 $\Delta\varepsilon = 1.38\times10^{-20}$ J，基态能级是非多重的，第一激发态的多重度为3，此原子25℃的电子配分函数 q_e^0 = ______。当系统平衡时，在此二能级上的粒子数之比 n_1/n_0 = ______。

解：
$$q_e^0 = q_e\exp\left(\frac{\varepsilon_{0,e}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)\sum g_{e,i}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,i}}{kT}\right)$$
$$= g_{e,0} + g_{e,1}\exp[-(\varepsilon_{e,1}-\varepsilon_{e,0})/(kT)]$$
$$= g_{e,0} + g_{e,1}\exp[-\Delta\varepsilon/(kT)]$$
$$= 1 + 3\exp[-1.38\times10^{-20}\text{J}/(1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\text{K})]$$
$$= 1 + 0.105 = 1.105$$

$$n_1/n_0 = g_{e,1}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,1}}{kT}\right)/g_{e,0}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT}\right)$$
$$= (g_{e,1}/g_{e,0})\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$$
$$= 3\cdot\exp\left(-\frac{1.38\times10^{-20}\text{J}}{1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{k}^{-1}\times298\text{K}}\right)$$
$$= 0.105$$

例2. 最可几分布时，能级 ε_i 上分布的粒子数 n_i 为

(A) $g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$　　(B) $\dfrac{g_i\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum g_i\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}$

(C) $\dfrac{N}{q}g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$　　(D) $\dfrac{N}{q}\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$

解： 最可几分布就是玻尔兹曼分布，所以选（C）

例3. 在 N、V、U 一定系统的玻尔兹曼方程 $S = k\ln\Omega$ 中，Ω 的意义为

(A) 此条件下总微观状态数　　(B) 最可几分布的微态数

(C) 此条件下可能出现分布的种数　　(D) 任一分布的微态数

解： Ω 为此条件下总微观状态数。选（A）

例4. 已知双原子分子CO和 N_2 的质量和转动惯量近似相同，并且它们的振动对熵的贡献均很小，试估计25℃时 $S_m(N_2, 298\text{K})$ ______ $S_m(CO, 298\text{K})$（选填 >，=，<），这是因为 ______

解： 由于CO和 N_2 的质量相同，所以平动配分函数相同。对熵的贡献也相同。它们的

振动对熵的贡献均很小，所以主要衡量它们转动对熵的贡献大小。

熵与配分函数呈增函数关系，所以只要比较 CO 和 N_2 转动时的配分函数大小即可。由 $q_r = \dfrac{T}{\sigma\Theta_r}$，$\Theta_r = \dfrac{h^2}{8\pi^2 Ik}$ 因异核的双原子分子 $\sigma = 1$，同核双原子分子 $= 2$，即可知道 CO 的 q_r 大于 N_2 的 q_r 因此 $S_m(N_2,298K) < S_m(CO,298K)$

例 5. 按照两种不同的能量零点标度，可以给出两种不同形式的粒子配分函数：$q = \sum g_i \exp[-\varepsilon_i/(kT)]$ 和 $q_0 = \sum g_i \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/(kT)]$，式中 ε_1 和 ε_i 分别为基态能级和第 i 能级的能量，则在 q 和 q_0 中，已分别把基态能级的能量定为 ____ 和 ____。

解：在 q 中，基态能级的能量为 ε_1

在 q_0 中，基态能级的能量为 0

例 6. 有两个体积为 V 的容器用活塞相连，其中一个容器中装 N 个理想气体分子，另一个为真空，将它们看作一个孤立系统，证明：

(1) 活塞关闭时，系统的总微态数

$$W_1 = (q_1^N/N!)\exp[U/(kT)]$$

(2) 活塞打开，系统达到平衡后，系统的总微态数

$$W_2 = [(2q_1)^N/N!]\exp[U/(kT)]$$

式中 q_1 为第一种情况时粒子的配分函数；U 为热力学能；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度

离域子系统 $S = k\ln(q^N/N!) + NkT(\partial\ln q/\partial T)_V$

$U = NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V$

解：(1) $S_1 = k\ln(q_1^N/N!) + NkT(\partial\ln q/\partial T)_V$

$= k\ln(q_1^N/N!) + U/T$

$= k\ln(q_1^N/N!) + k\ln\exp[U/(kT)]$

$= k\ln(q_1^N/N!)\exp[U/(kT)]$

$= k\ln W_1$

$W_1 = (q_1^N/N!)\exp[U/(kT)]$

(2) q_1 为理想气体分子内部配分函数，q_2 为第二种情况时粒子配分函数

$$q_1 = q_i\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot V$$

$$q_2 = q_i\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot(2V)$$

$$\therefore\ q_2 = 2q_1$$

$$W_2 = (q_2^N/N!)\exp[U/(kT)]$$

$$= [(2q_1)^N/N!]\exp[U/(kT)]$$

例 7. 试用玻尔兹曼分布定律 $n_i = (N/q)g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]$ 导出独立子系统内能 $U = NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_{V,N}$

证明： $(\partial\ln q/\partial T)_{V,N} = (1/q)(\partial q/\partial T)_{V,N}$

$= (1/q)\,\partial\sum g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]/\partial T$

$= (1/q)\sum g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]\cdot(-\varepsilon_i/k)\cdot(-1/T^2)$

$$=\frac{1}{qkT^2}\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]\cdot\varepsilon_i$$

$$NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_{V,N}=[NkT^2/(qkT^2)]\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]\cdot\varepsilon_i$$

$$=(N/q)\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]\cdot\varepsilon_i$$

$$=\sum_i(N/q)g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]\cdot\varepsilon_i$$

$$=\sum_i n_i\varepsilon_i=U$$

例 8. 试利用 $U=NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V$ 证明单原子理想气体分子的 $C_{V,m}=(3/2)R$

证明:

$$q_t=(2\pi mkT)^{3/2}V/h^3$$

$$\ln q=\ln q_t q_e q_n=\ln q_t+\ln q_e q_n$$

$$=(3/2)\ln(2\pi mk)+(3/2)\ln T+\ln V-3\ln h+\ln(q_e q_n)$$

因为 q_e、q_n 与温度无关

所以 $(\partial\ln q/\partial T)_V=(\partial\ln q_t/\partial T)_V=\frac{3}{2}(1/T)$

$$U_t=NkT^2\cdot(\partial\ln q/\partial T)_V=NkT^2\cdot\frac{3}{2}\cdot(1/T)=\frac{3}{2}NkT$$

$$C_{V,m}=(\partial U_m/\partial T)_V=(\partial U_{t,m}/\partial T)_V=\{\partial[(3/2)RT]/\partial T\}_V$$

$$=\frac{3}{2}R$$

例 9. 在恒温条件下，1mol 体积为 V 的 He 和 1mol 体积为 V 的 Ar 混合成体积为 $2V$ 的混合气体，试计算在混合前后系统的微观状态数之比。

解:因为

$$\Delta S=\Delta S(\text{He})+\Delta S(\text{Ar})$$

$$=R\ln\frac{2V}{V}+R\ln\frac{2V}{V}$$

$$=2R\ln 2$$

$$\Delta S=S_2-S_1=k\ln W_2-k\ln W_1=k\ln\frac{W_2}{W_1}$$

所以

$$k\ln\frac{W_2}{W_1}=2R\ln 2=2N_0k\ln 2$$

$$\ln\frac{W_2}{W_1}=\ln 2^{2N_0}$$

$$\frac{W_2}{W_1}=2^{2N_0}$$

例 10. 证明

(1) $\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,U}=\frac{p}{kT}$

(2) $\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial U}\right)_{N,V}=\frac{1}{kT}$

证明:(1) N、U 一定时

$$dU=TdS-PdV=0$$

因为

$$TdS=PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U}=\frac{p}{T}$$

又因为

$$S=k\ln\Omega$$

所以 $$\left[\frac{\partial(k\ln\Omega)}{\partial V}\right]_{N,U}=k\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,U}=\frac{p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial V}\right)_{N,U}=\frac{p}{kT}$$

(2) N、V 一定时

$$dU=TdS-PdV$$

$$dV=0$$

$$dU=TdS \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}=\frac{1}{T}$$

因为 $S=k\ln\Omega$ 　　所以 $\left[\frac{\partial(k\ln\Omega)}{\partial U}\right]_{N,V}=\frac{1}{T}$

$$\left(\frac{\partial\ln\Omega}{\partial U}\right)_{N,V}=\frac{1}{kT}$$

例 11. 证明双原子分子气体构成的系统，某温度 T 下，分子处在振动所有激发态上的概率为 $\exp(-\Theta_V/T)$

$\left(\text{提示 } \Theta_V=h\nu/k \quad q_V=\frac{\exp[-\Theta_V/(2T)]}{1-\exp(-\Theta_V/T)}\right)$

证明： 某温度下，分子处在振动所有激发态上的分子数与总数之比就是分子处在所有激发态上的概率。

$$\frac{\sum_{v=1}^{\infty}\frac{N}{q}\exp\left(-\frac{\varepsilon_V}{kT}\right)}{N}=\frac{1}{q}\sum_{v=1}^{\infty}\exp\left[-\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu/(kT)\right]$$

设 　　$x=\exp(-\Theta_V/T)$ 　$\Theta_V=h\nu/k$

上式 $$=\frac{1}{q}\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)\sum_{v=1}^{\infty}\exp\left(-\frac{vh\nu}{kT}\right)$$

$$=\frac{1}{q}\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)(x+x^2+\cdots)$$

因为 $0<x<1$

所以 上式 $$=\frac{1}{\frac{\exp[-\Theta_V/(2T)]}{1-x}}\cdot\exp[-\Theta_V/(2T)]\cdot\frac{x}{1-x}=x=\exp(-\Theta_V/T)$$

例 12. 双原子分子气体反应



$$2HI(g)=H_2(g)+I_2(g)$$

有关数据如下表：

分　子	$I\times10^{-47}$/kg·m²	$\nu\times10^{12}$ s^{-1}	离解能 D/kJ·mol^{-1}
HI	4.31	69.24	294.97
H_2	0.459	132.4	431.96
I_2	741.6	6.44	148.74

求算该反应在 1500K 下的标准平衡常数 $K_p^{\ominus}$

解： $$K_p^{\ominus}=\frac{q(I_2)'\cdot q(H_2)^0}{[q(HI)']^2}\left(\frac{kT}{VP}\right)^{1+1-2}\exp\left[-\frac{\Delta U_m^{\ominus}(0K)}{RT}\right]$$

$$=\frac{\dfrac{(2\pi m(I_2)kT)^{3/2}V}{h^3}\cdot\dfrac{(2\pi m(H_2)kT)^{3/2}V}{h^3}}{\left[\dfrac{(2\pi m(HI)kT)^{3/2}V}{h^3}\right]^2}\cdot\frac{\dfrac{8\pi^2 I(I_2)kT}{2h^2}\cdot\dfrac{8\pi^2 I(H_2)kT}{2h^2}}{\left[\dfrac{8\pi^2 I(HI)kT}{h^2}\right]^2}$$

$$\cdot\frac{\dfrac{1}{1-\exp[-h\nu(I_2)/(kT)]}\cdot\dfrac{1}{1-\exp[-h\nu(H_2)/(kT)]}}{\left\{\dfrac{1}{1-\exp[-h\nu(HI)/(kT)]}\right\}^2}\cdot$$

$$\exp\left[\frac{2D(HI)-D(H_2)-D(I_2)}{RT}\right]$$

$$=\left[\frac{m(I_2)\cdot m(H_2)}{m(HI)^2}\right]^{3/2}\cdot\frac{I(I_2)I(H_2)}{4I(HI)^2}\cdot$$

$$\frac{\{1-\exp[-h\nu(HI)/kT]\}^2}{\{1-\exp[-h\nu(I_2)/(kT)]\}\{1-\exp[-h\nu(H_2)/(kT)]\}}\cdot$$

$$\exp\left[\frac{2D(HI)-D(H_2)-D(I_2)}{RT}\right]$$

$$=\frac{(254\times2)^{3/2}}{128^3}\times\frac{0.459\times10^{-47}\times741.6\times10^{-47}}{4\times(4.31\times10^{-47})^2}\times$$

$$\frac{\left(1-\exp\dfrac{-6.626\times10^{-34}\times69.24\times10^{12}}{1.38\times10^{-23}\times1500}\right)^2}{\left(1-\exp\dfrac{-6.626\times10^{-34}\times6.44\times10^{12}}{1.38\times10^{-23}\times1500}\right)\left(1-\exp\dfrac{-6.626\times10^{-34}\times132.4\times10^{12}}{1.38\times10^{-23}\times1500}\right)}$$

$$\times\exp\left(\frac{2\times294.97-431.96-148.74}{8.314\times1500\times10^{-3}}\right)$$

$$=0.00546\times4.581\times4.326\times0.477$$

$$=5.16\times10^{-2}$$

例 13. 求反应 $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$ 在 800K 的 $\Delta_r H_m^\ominus(800K)$，$\Delta_r S_m^\ominus(800K)$，$\Delta_r G_m^\ominus(800K)$ 及 $K_p^\ominus(800K)$。已知 800K 下的热力学数据如下：

B	CO(g)	CO_2(g)	H_2(g)	H_2O(g)
$\dfrac{-[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]T^{-1}}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	198	214	131	189
$\dfrac{[H_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]T^{-1}}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	30	40	29	35
$\Delta H_m^\ominus(0K)/(kJ\cdot mol^{-1})$	114	393	0	239

解： $\Delta_r H_m^\ominus(0K)=\Delta H_m^\ominus(0K,CO_2)+\Delta H_m^\ominus(0K,H_2)-\Delta H_m^\ominus(0K,CO)-\Delta H_m^\ominus(0K,H_2O)$

$$=-393kJ\cdot mol^{-1}+0-(-114)kJ\cdot mol^{-1}-(-239)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-40kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(800K)=T\Delta[H_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T+\Delta H_m^\ominus(0K)$$

$$=800K\times(40+29-30-35)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}+(-40\times10^3)J\cdot mol^{-1}$$

$$=-36800J\cdot mol^{-1}=-36.8kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(800K)=T\Delta[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0K)]/T+\Delta H_m^\ominus(0K)$$

$$=800K\times(-214-131+198+189)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}+(-40\times10^3)J\cdot mol^{-1}$$

$= 6400\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 6.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\ominus}(800\text{K}) = (\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus})/T = (-36.8 + 6.4)\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/800\text{K}$

$= -38\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^{\ominus}(800\text{K}) = -\Delta_r G_m^{\ominus}(800\text{K})/(RT) = -6400\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 800\text{K})$

$= -0.9622$

$K_p^{\ominus}(800\text{K}) = 2.618$

例 14. 理想气体反应 $2HI(g) = I_2(g) + H_2(g)$

(1) 计算 1000K 下该反应的 $K_p^{\ominus}$；

(2) 若 298～500K 间反应的 ΔH_m 为常数，求其值

	$\frac{[G_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0\text{K})]/T}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$			$\frac{U_m^{\ominus}(0\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
T/K	298	500	1000	
$H_2(g)$	−102.2	−117.1	−137.0	0
$I_2(g)$	−226.7	−244.6	−269.5	65.5
$HI(g)$	−177.4	−192.5	−213.0	28.0

解：(1) $\Delta_r U_m^{\ominus}(0\text{K}) = 0 + 65.5 - 2\times 28.0 = 9.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(1000\text{K}) = -\Delta_r G_m^{\ominus}/(RT) = T\Delta\{[G_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0\text{K})]/T\} + \Delta U_m^{\ominus}(0\text{K})$

$= 1000\text{K}\times(-137.0 - 269.5 + 2\times 213.0)\times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$+ 9.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 29.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^{\ominus}(1000\text{K}) = -29.0\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1000\text{K}) = -3.488$

$K_p^{\ominus}(1000\text{K}) = 0.0306$

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K}) = 298\text{K}\times(-102.2 - 226.7 + 2\times 177.4)$

$\times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 9.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 17.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^{\ominus}(298\text{K}) = -17.2\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\text{K}) = -6.942$

$\Delta_r G_m^{\ominus}(500\text{K}) = 500\text{K}\times(-117.1 - 244.6 + 2\times 192.5)$

$\times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 9.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 21.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\ln K_p^{\ominus}(500\text{K}) = -21.2\times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 500\text{K}) = -5.100$

$\Delta H_m = [RT_1T_2/(T_2 - T_1)][\ln K_p^{\ominus}(T_2) - \ln K_p^{\ominus}(T_1)]$

$= [8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\text{K}\times 500/(500 - 298)\text{K}]$

$\times[-5.100 - (-6.942)]\times 10^{-3}$

$= 11.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

例 15. 已知 25℃ 时 1mol N_2 的转动熵为 $41.08\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，试求 N_2 的转动惯量

解： $S_{m,r} = R\ln[8\pi^2 IkT/(\sigma h^2)] + R$

$I = [\sigma h^2/(8\pi^2 kT)]\exp[(S_{m,r} - R)/R]$

$$= \frac{2\times(6.63\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times 3.14^2\times 1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\text{K}}\times$$

$$\exp\left(\frac{41.08\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} - 8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\right)$$

$$= 1.39\times 10^{-46}\mathrm{kg\cdot m^2}$$

例 16. 已知某双原子理想气体的振动特征温度 $\Theta_v = 2980\mathrm{K}$。(1) 计算在 300K 时，第一振动激发态粒子分布数与基态分布数之比；(2) 若假定粒子只分布在基态和第一激发态，请给出该情况下的振动配分函数；(3) 计算该情况下，300K 时，振动对以基态为零点的内能 U^0 的贡献及热容 C_v 的贡献。

解： (1) $n_1/n_0 = \dfrac{\frac{N}{q}\exp[-3h\nu/(2kT)]}{\frac{N}{q}\exp[-h\nu/(2kT)]} = \exp[-2h\nu/(2kT)]$

$$= \exp(-\Theta_v/T) = 4.85\times 10^{-5}$$

(2) $q = \exp[-h\nu/(2kT)] + \exp[-3h\nu/(2kT)]$

$$= \exp[-\Theta_v/(2T)] + \exp[-3\Theta_v/(2T)]$$

$$= \exp[-2980/(2\times 300)] + \exp[-3\times 2980/(2\times 300)]$$

$$= 6.9663\times 10^{-3} + 3.38\times 10^{-7} = 6.966668\times 10^{-3}$$

(3) $U^0_{振,m} = RT^2(\partial \ln q^0_{振}/\partial T)_v$

$$= RT^2\{\partial \ln[1-\exp(-h\nu/kT)]^{-1}/\partial T\}_v$$

$$= RT^2\{-\partial \ln[1-\exp(-h\nu/(kT))]/\partial T\}_v$$

$$= RT^2\left\{-\frac{(h\nu/k)\left(\frac{1}{T^2}\right)[-\exp(-h\nu/kT)]}{1-\exp(-h\nu/kT)}\right\}_v$$

$$= R\Theta_v\cdot\frac{1}{\exp(h\nu/kT)-1}$$

$$= R\times 2980\times\frac{1}{2065.9} = 0.1446R$$

$$C_{v,振,m} = C^0_{v,振,m} = \left(\frac{\partial U^0_{振,m}}{\partial T}\right)_v$$

$$= R(\Theta_v/T)^2\exp(\Theta_v/T)[\exp(\Theta_v/T)-1]^{-2}$$

$$= R\times 98.67\times 20605.9\times\frac{1}{424561904} = 4.79\times 10^{-3}R$$

例 17. NO 分子的振动波数 $\tilde{\nu} = \nu/c = 1907\mathrm{cm^{-1}}$，计算 25℃ 时：

(1) NO 的摩尔振动热容 $C_{v,m}$

(2) 在多高的温度下，$C_{v,m}$ 才接近其经典值 R 的 90%

(3) NO 的摩尔恒压热容 $C_{p,m}$（气体视为理想气体，又 25℃ 时，NO 的电子部分对摩尔恒压热容的贡献为 $0.686\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$）

解： (1) $C_{v,m振} = R\left(\dfrac{\Theta_v}{T}\right)^2\exp(\Theta_v/T)[\exp(\Theta_v/T)-1]^{-2}$

$$\frac{\Theta_v}{T} = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{1.439\times 10^{-2}\times 1907\times 10^2}{298.2} = 9.20$$

$$C_{v,m振} = 8.314\times 9.2^2\times e^{9.2}\times(e^{9.2}-1)^{-2}$$

$$= 8.314\times 9.2^2\times e^{-9.2} = 0.071\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(2) 设温度为 T，则有

$$R\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)\left[\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)-1\right]^{-2}=0.9R$$

$$\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)=0.9\left[\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)-1\right]^2$$

利用试探法解得：$\frac{\Theta_v}{T}=1.13$

$$T=\frac{\Theta}{1.13}=\frac{1.439\times10^{-2}\times1907\times10^{2}}{1.13}=2428\text{K}$$

(3) $C_{p,m}=C_{V,m}+R=C_{V,m,e}+C_{V,m,t}+C_{V,m,r}+C_{V,m,v}+R$

$=0.686\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}+1.5R+R+0.071\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}+R$

$=29.856\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$

例 18. 由 $A=-kT\ln Z$，推导出

(1) $S=kT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}+k\ln Z$

(2) $G=-kT\ln Z+VkT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$

证明： (1) $S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$

$=-\left[\frac{\partial(-kT\ln Z)}{\partial T}\right]_{V,N}$

$=kT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}+k\ln Z$

(2) $G=A+PV$ $\quad\because P=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$

$=-kT\ln Z+\left[-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}\right]V$

$=-kT\ln Z-\left[\frac{\partial(-kT\ln Z)}{\partial V}\right]_{T,N}\cdot V$

$=-kT\ln Z+VkT\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial V}\right)_{T,N}$

例 19. 求 NO(g) 在 298K 及 101.325kPa 时的摩尔熵。已知 NO 的 $\Theta_r=2.42\text{K}$，$\Theta_v=2690\text{K}$，电子基态和第一激发态多重度皆为 2，两能级间 $\Delta\varepsilon=2.473\times10^{-21}\text{J}$。

解： NO(g)的摩尔平动熵为：

$$S_{m,t}=R\left[\ln\left(\frac{q_t}{N_0}\right)+\frac{5}{2}\right]$$

$$=R\left[\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{N_0h^3}+\frac{5}{2}\right]$$

$$=R\ln\frac{\left(2\times3.14\times\frac{14.01+16.00}{6.02\times10^{23}}\times10^{-3}\text{kg}\times1.38\times10^{-23}\text{J·K}^{-1}\times298\text{K}\right)^{3/2}}{6.02\times10^{23}\times(6.626\times10^{-34}\text{J·s})^3}$$

$$\times\frac{8.314\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\times298\text{K}}{101325\text{Pa}}+\frac{5}{2}R=151.165\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

$$S_{m,r}=R\ln q_r+RT\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln(298\text{K}/2.42\text{K}) + RT\left[\frac{\partial\ln\left(\frac{T}{\Theta_r}\right)}{\partial T}\right]$$

$$= R\ln 123.14 + R$$

$$= 48.332\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,v} = S^0_{m,v} = R\ln q^0_v + RT\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln\left[\frac{1}{1-\exp(-\Theta_V/T)}\right] + RT\left\{\frac{\partial\ln\left[\frac{1}{1-\exp(-\Theta_V/T)}\right]}{\partial T}\right\}$$

$$= -R\ln[1-\exp(-\Theta_V/T)] + RT\left\{-\frac{\partial\ln[1-\exp(-\Theta_V/T)]}{\partial T}\right\}$$

$$= R\left\{-\ln[1-\exp(-2690\text{K}/298\text{K})] + T\frac{\frac{\Theta_V}{T^2}[\exp(-\Theta_V/T)]}{1-\exp(-\Theta_V/T)}\right\}$$

$$= -R\left\{\ln 0.99988 - \frac{2690\times\exp(-2690/298)}{298\times[1-\exp(-2690/298)]}\right\}$$

$$= 0.010\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,e} = S^0_{m,e} = R\ln q^0_e + RT\left(\frac{\partial\ln q^0_e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

其中 $q^0_e = 2 + 2\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$

$$\therefore\quad S_{m,e} = R\ln[2+2\exp(-\Delta\varepsilon/kT)] + RT\frac{\partial}{\partial T}\{\ln[2+2\exp(-\Delta\varepsilon/kT)]\}$$

$$= R\ln[2+2\exp(-2.473\times10^{-21}\text{J}/1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\text{K})] +$$

$$RT\frac{2\cdot\frac{\Delta\varepsilon}{kT^2}\exp(-\Delta\varepsilon/kT)}{2+2\exp(-\Delta\varepsilon/kT)}$$

$$= R\ln[2+2\exp(-0.6)] + R\frac{0.6\cdot\exp(-0.6)}{1+\exp(-0.6)}$$

$$= 9.400\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 1.768\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 11.168\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v} + S_{m,e}$$

$$= 210.675\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例 20. 求算在298.2K，100kPa 下，1mol CO 的吉布斯自由能函数 $[G^\ominus_m(T) - H^\ominus_m(0\text{K})]/T$ 值。

已知：CO的摩尔质量 $M = 28.01\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，转动特征温度 $\Theta_r = 2.77\text{K}$，振动特征温度 $\Theta_V = 3070\text{K}$（电子及核自旋部分不计）

解： $\frac{[G^\ominus_m(T) - H^\ominus_m(0\text{K})]}{T} = -R\ln\frac{(q^0_t)^\ominus}{N_0} = -R\ln[(2\pi mkT)^{3/2}V/(N_0h^3)]$

$$= -R\ln\frac{\left(2\times3.14\times\frac{28.01}{6.02\times10^{23}}\times10^{-3}\text{kg}\times1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298.2\text{K}\right)^{3/2}}{6.02\times10^{23}\times(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^3}$$

$\times \frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 298.2\text{K}}{100000\text{Pa}}$

$= 129.62\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\frac{[G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0\text{K})]_r}{T} = -R\ln(q_r^0)$

$= -R\ln[T/(\sigma\Theta_r)]$

$= -R(\ln T - \ln\sigma - \ln\Theta_r)$

$= -38.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\frac{[G_m^{\ominus}(T) - H_m(0\text{K})]_v}{T} = -R\ln(q_v^0)^c$

$= -R\ln\{1/[1-\exp(-\Theta_v/T)]\}$

$= R\ln[1-\exp(-\Theta_v/T)]$

$= 0$

$[G_m(T) - H_m(0\text{K})]/T$

$= [G_m^{\ominus}(T) - H_m(0\text{K})]_t/T + [G_m(T) - H_m^{\ominus}(0\text{K})]_r/T + [G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0\text{K})]_v/T$

$= -168.52\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

6.4 习　　题

1. 离域子系统能级分布的微态数 $W_D = \prod(g_i^{n_i}/n_i!)$ 的适用条件为______。

2. 划分独立子系统与相依子系统的主要依据是______。

3. 按照系统中粒子运动情况的不同，可把系统分为______和______两大类。

4. 当有两个或两个以上量子态处在相同的能级时，这样的能级称为______的能级，它所包括的量子态数称为______。

5. 定域子系统和离域子系统的玻尔兹曼分布表达式为______。

6. 等几率定理表述为______。

7. 在粒子数（N）、热力学能（U）和体积（V）确定的情况下，______称为最可几分布。

8. 按粒子配分函数的析因子性质，粒子的配分函数 $q=$______。

9. 统计力学中将理想气体看作______。

A. 定域独立子系统　　B. 离域独立子系统

C. 定域相依子系统　　D. 离域相依子系统

10. 统计力学中将实际气体看作______。

A. 定域独立子系统　　B. 离域独立子系统

C. 定域相依子系统　　D. 离域相依子系统

11. 统计力学中将晶体 KI 看作______。

A. 定域独立子系统　　B. 离域独立子系统

C. 离域相依子系统　　D. 定域相依子系统

12. 在各种运动形式的配分函数中，与粒子运动空间体积有关的是______。

A. q　　B. q　　C. q_v　　D. q_e　　E. q_r

13. 按照两种不同的能量零点标度，可以给出两种不同形式的粒子配分函数：q

$\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$和 $q_0 = \sum g_i \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_1)/kT]$,式中 ε_1 和 ε_i 分别为基态能级和第 i 激发态能级的能量，则两种形式配分函数间的关系为 q ______ q_1。

14. 氧分子的振动特征温度2239K，其振动频率为 ______

15. N_2 分子的转动惯量为 $1.39 \times 10^{-46} kg \cdot m^2$，其转动特征温度为 ______。

16. CO 与 N_2 分子的转动特征温度分别为 2.77K 及 2.86K，同温度下 CO 和 N_2 的转动配分函数之比为 ______

17. 气体 A 的振动可看作一维谐振子振动，且符合玻尔兹曼分布，已知 300K 时 A 的振动能级 ε_1 和基态能级 ε_0 的能量差为 4.26×10^{-20}J，玻尔兹曼常数为 $1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$，则 ε_1 和 ε_0 两能级上的分布数之比 n_1/n_0 = ______。

18. 在绝对零度时，一氧化氮分子在晶格上有两种取向，NONONO 或 NOONNO，则 1mol NO 分子在绝对零度时的熵 S = ______

19. 某状态函数与配分函数的关系式对离域子系统与定域子系统来讲不相同，则此状态函数必为 ______ 的复合函数

20. 在热力学函数符号上加上标号“0”，表示以基态能量作为零点的标度，则 $U^0 = U - U(0K)$，S^0 = ______，G^0 = ______。

21. 由配分函数计算气体的 U，H，S 和 G 这 4 个热力学函数时，若选取不同的能量零点标度，计算结果不受影响的是 ______。

22. 由配分函数计算气体的 H，S，$C_{P,m}$和 P 时，若选取的能量零点标度不同，计算结果会受影响的是 ______。

23. 通常统计熵 S= ______

A. $S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$　　B. $S_t + S_r + S_v$　　C. $S_e + S_n$　　D. 规定熵

24. 已知 NO 的转动惯量 $I = 16.4 \times 10^{-47} kg \cdot m^2$，计算 298K，101.3kPa 下 NO 分子的平动配分函数和转动配分函数

25. 若某热力学系统的熵增加 $0.418 J \cdot K^{-1}$ 则系统的微观状态数为原来的多少倍?

26. 在体积为 V 的立方体容器中有极大数目的三维平动子，其$h^2/(8mV^{2/3}) = 0.1kT$，计算该系统在平衡情况下，$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$ 的平动能级上粒子数 n 与基态能级上分布数 n_0 之比。

27. 计算 N_2 分子在 $V = 1cm^3$ 时第一激发态与基态平动能级的间隔 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$。

28. 计算25℃，101.3kPa时，NO 分子的平动配分函数。

29. 已知 CO 分子的振动特征温度为 3120K，计算该分子的振动频率及 25℃ 时振动配分函数

30. 已知 I_2 分子的振动频率为 $6.45 \times 10^{12} s^{-1}$，计算 I_2 分子的振动特征温度和 25℃ 时的振动配分函数。

31. F_2 分子的转动特征温度为 1.24K，计算 F_2 分子的转动惯量及 25℃ 时的转动配分函数

32. 300K 时，Ar 可看作理想气体，Ar 分子的配分函数为 1.16×10^{30}，基态与第一激发态的能量间隔为 5kT，基态与第一激发态的能级多重度分别为 1 和 2，忽略其他高能级，以基态能量为能量零点标度，计算：

(1) 第一激发态上最可几分布的分子数与总分子数的比例

(2) 第一激发态与基态上分子数之比

33. 1mol 纯理想气体，设分子内部运动形式只有三个可及的能级，它们的能量和多重度分别为：$\varepsilon_1=0$，$g_1=1$；$\varepsilon_2=100\text{K}\cdot k$；$g_2=3$；$\varepsilon_3=300\text{K}\cdot k$，$g_3=5$。计算：

(1) 300K 时分子内部的配分函数

(2) 300K 时，能级 2 和能级 1 的最可几分布数之比

34. A 为理想气体，分子质量为 m，温度 T，体积 V，基态电子运动多重度为 $g_{e,0}$，基态核运动多重度为 $g_{n,0}$，取基态能量作零点标度：

(1) 若 A 为双原子分子，转动惯量为 I，对称数为 σ，振动频率为 ν，写出其配分函数表示式。

(2) 若 A 为单原子分子，写出其配分函数表示式。

35. 设由10 个独立可分辨粒子构成一系统，其总能量为 3ε，每个粒子所允许的能级能量为 0，ε、2ε 和 3ε，各能级皆是非多重的，试问共有多少种分布类型？每种分布类型所拥有的微观状态数是多少？每种分布类型出现的几率是多少？

36. 在多高的温度下，有 10% 的分子处于电子第一激发态？已知电子第一激发态的能量比基态高 420kJ/mol，两能级的多重度皆为 1，分子只处于这两个能级上。

37. NO 的电子第一激发态能量 $\varepsilon_{e,1}$ 为 1490J·mol⁻¹（以基态能级作为能量的零点），基态及第一激发态的多重度都是 2，求 298K 时的电子配分函数 q_e^0。

38. 已知 CO 分子中两原子的平衡核间距为 1.13×10^{-10}m，试求 CO 的转动特征温度 Θ_r。

39. Ar 的摩尔质量是 39.9g·mol⁻¹，试求 298K 时氩的标准摩尔统计熵。

40. 已知 N_2 的转动惯量 $I=1.39\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，求 25℃ 时 1mol N_2 的转动熵。

41. 证明由 N 个理想气体分子组成的系统总微态数

$$W=(q^N/N!)\exp[U/(kT)]$$

式中 q 为分子的配分函数，U 为热力学能，T 为绝对温度，k 为玻尔兹曼常数。离域子系统 $S=k\ln(q^N/N!)+NkT(\partial\ln q/\partial T)_V$，$U=NkT^2(\partial\ln q/\partial T)_V$

42. 温度为 T、容积 V 的容器中有 1mol 理想气体，其赫姆霍茨函数的统计表达式为 $A=-kT\ln(q^N/N!)$ 式中 k 为玻尔兹曼常数，q 为分子全配分函数，N 为分子数，计算各种运动对系统压力的贡献

43. 计算 298K 时下面反应的 $K_p^\ominus$



$$CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$$

已知 $T=298$K 时的数据如下：

B	CO(g)	H_2O(g)	CO_2(g)	H_2(g)
$\Delta_f H_m^\ominus(T)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	110.52	241.83	393.51	0
$[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\text{K})]/T/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	29.09	33.20	31.41	28.40
$-[G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\text{K})]/T/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	168.82	155.53	182.23	102.19

44. 已知：HCl 的转动惯量 $I=2.66\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，$\sigma=1$。计算 25℃、$p^\ominus$ 时 HCl 分子的转动部分对如下热力学函数的贡献：

$$[G_m(T)-U_m(0\text{K})]/T \text{ 和 } S_m$$

45. HBr 分子的核间平衡距离 $r=1.414\times10^{-10}$m，请计算

(1) HBr 的转动特征温度

(2) 在 298K，HBr 分子占据转动量子数 $J=1$ 的能级上的百分数

(3) 298K 下，HBr 理想气体的摩尔转动熵

46. 已知氯原子的电子配分函数为：

$$q_e^0=4+2\exp(-1268\text{K}/T)$$

试计算氯在 25℃ 时的 q_e^0 值及电子部分对 $C_{V,m}$ 的贡献。

47. 有 1mol 300K 的氪（Kr）气和 1mol 氦（He）气，处于相同的体积 V 中，若使两种气体具有相同的熵值，问氦的温度应为多少？

48. 在 298.15K 和 $p^\ominus$ 压力下，1mol O_2（g）放在体积为 V 的容器中，试计算

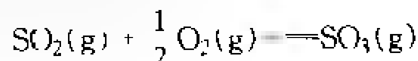
(1) 氧分子的平动配分函数 q_t

(2) 氧分子的转动配分函数 q_r，已知其核间距 r 为 1.207×10^{-10}m

(3) 氧分子的电子配分函数 q_e，已知电子基态的多重度为 3，忽略电子激发态和振动激发态。

(4) 氧分子的标准摩尔熵值。

49. 已知下面的反应的 $\Delta G_m^\ominus(298\text{K})=-70000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$



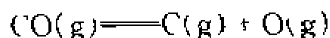
$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=SO_3(g)$$

反应中各物质在 298K 和 800K 的 $[G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\text{K})]T^{-1}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$ 值分别为：

温度	SO_2	O_2	SO_3
298K	213.17	176.07	216.88
800K	251.25	205.28	261.90

求反应在 800K 时的平衡常数 $K_p^\ominus$。

50. 已知 CO 的转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，振动波数为 2170.2cm^{-1}，C(g) 和 O(g) 的电子基态的多重度皆为 9，CO 在 0K 的离解能为 1.7786×10^{-18}J，求 2000K 时 CO 离解反应的 $K_p^\ominus$。



$$CO(g)=\!=\!=C(g)+O(g)$$

6.5 参考答案

1. I 较大 $n\ll g$

2. 系统中粒子间的相互作用力

3. 离域子系统，定域子系统

4. 多重；多重度

5. 相同

6. N、U 和 V 确定时，系统出现各种微态几率相等

7. 微态数最大的分布出现几率最大

8. q(平) q(转) q(振) q(电) q(核)

9. B

10. D

11. C

12. A

13. $\exp[\ \varepsilon_1/(kT)$

14. $\nu\ \Theta_v k/h\ \ 4.76\times10^{13}$ s

15. $\Theta_r\ \ h^2/(8\pi^2 Ik)\ \ 2.91$ K

16. $q_r(CO)\ q_r(N_2)\ \ \Theta_r(CO)\ \ T/2\Theta_r(N_2)\ \ 2.06$

17. $n\ \ n_0\ \ g_1\exp\left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)/\left[g\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]\ \ \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)\ \ 3.40\times10$

18. $S\ \ k\ln\Omega\ \ k\ln2^{N_0}\ \ R\ln2\ \ 5.76$ J·K^{-1}·mol

19. 熵

20. S; G U 0K)

21. S

22. H

23. B

24. $q\ \ (2\pi mkT)^{3/2}V/h^3\ \ 3.89\times10^{30}$, $q_r\ \ 8\pi^2 IkT/(\sigma\cdot h^2)\ \ 121.4$

25. $S_2\ \ S_1\ \ k\ln(\Omega_2\ \Omega_1)$, $\ln(\Omega_2\ \Omega\ )\ \ (S_2-S_1)\ k\ \ \log(\Omega_2\ \Omega_1)\ \ (S_2\ \ S_1)/2.303k\ \ 1.315\times10^{22}$

$\Omega_2\ \Omega\ \ 10^{1.315\times10^{22}}$

26. $\varepsilon\ [h^2\ (8mV^{2/3})]\ n_x^2+n_y^2+n_z^2)\ \ 0.1kT(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$ 因为 $n_x^2+n_y^2+n_z^2\ \ 14$ 时，$g\ \ 6$、

$g_0\ \ 1$ 所以 $\frac{n}{n_0}\ \ \frac{g\exp(-\varepsilon\ kT)}{g_0\exp(\varepsilon_0\ (kT))}\ \ \frac{6\exp[\ 1.4kT\ (kT)]}{\exp[\ 0.3kT\ (kT)]}=1.997$

27. 与 ε_1 相应的量子态是：$n_x\ 2, n_y\ 1, n_z\ 1$; $n_x\ 1, n_y\ 2, n_z\ 1$; $n_x\ 1, n_y\ 1, n_z\ 2$

因此 $\varepsilon_1\ \ h^2(2^2+1^2+1^2)/(8mV^{2/3})\ \ 6h^2/(8mV^{2/3})$。与 ε_0 相应量子态是 $n_x=n_y\ \ n_z\ \ 1$，因此 $\varepsilon_0\ \ h^2$

$(8mV^{2/3})\ \ \Delta\varepsilon=\varepsilon_1\ \ \varepsilon_0\ \ 3h^2\ (8mV^{2/3})\ \ 3.54\times10^{-38}$ J

28. $RT/P\ \ 0.0245$ m^3, $q_t=\ 2\pi mkT)^{3/2}V/h^3\ \ 3.88\times10^{22}$

29. $\nu=k\Theta_V\ h\ \ 6.49\times10^{13}$ s^{-1}, $q_v\ \ 1\ \exp[\Theta_V\ (2T)]\ \ \exp[\ \Theta_V\ (2T)]\ \ 5.33\times10$

30. $\Theta_V\ \ h\nu\ k\ \ 3.0$ K, $\Theta_V\ (2T)=0.520$, $q_v\ \ 0.92$

31. $I\ h^2/(8\pi^2 k\Theta_r)\ \ 3.72\times10^{-46}$ kg·m^2, $q_r\ \ T\ (\sigma\Theta_r)=120$

32. (1) $n\ \ N=g\exp[\ \varepsilon/(kT)\ ]\ q\ \ 1.16\times10^{-32}$, (2) $n_1/n_0\ \ \{g_1\exp[\ \varepsilon_1/(kT)]\}/\{g_0\exp[\ \varepsilon_0/(kT)]\}\ \ 2\exp[\ 5kT/(kT)]\ \ 1.35\times10^{-2}$

33. (1) $q\ \ \sum g_i\exp(\ \varepsilon_i/kT)\ \ 4.99$ (2) $n_2\ n_0\ \ g_2\exp[\ \varepsilon_2\ (kT)]\ \ g_0\exp[\ \varepsilon_0\ (kT)]\}$

2.15

34. (1) $q^0\ \ q_t^0 q_r^0 q_v^0 q_e^0 q_n^0=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\cdot\frac{1}{1\ \exp[\ h\nu/(kT)]}\ g_{e,0}g_{n,0}$

(2) $q^0\ \ q_t^0 q_e^0 q_n^0=\ 2\pi mkT)^{3/2}Vg_{e,0}g_{n,0}/h^3$

35. (1) 共有三种分布类型：A分布 $n_0\ \ 9\ \ n_1=0\ \ n_2\ \ 0\ \ n_3\ \ 1$，B分布 $n_0\ \ 8\ \ n_1\ \ 1\ \ n_2\ \ 1$ $n_3\ \ 0$，C分布 $n_0=7\ \ n_1\ \ 3\ \ n_2\ \ 0\ \ n_3\ \ 0$ (2) $W_A=10$, $W_B=90$, $W_C=120$ (3) $P_A\ \ W_A\ W$ 0.045 $P_B\ \ W_B\ W\ \ 0.409\ \ P_C=W_C\ W\ \ 0.546$

36. $\frac{n_1}{n_0}=\frac{g_1\exp[\ \varepsilon_1\ (kT)]}{g_0\exp[\ \varepsilon_0\ (kT)]}\ \ \frac{g}{g_0}\exp[\ (\varepsilon_1-\varepsilon_0)/(kT)]$,

$\frac{0.1}{1\ \ 0.1}\ \ \frac{1}{1}\exp\left(\ \frac{420\times10^3}{6.02\times10^{23}\times1.38\times10^{-23}\times T}\right)$, $T\ \ 2.30\times10^4$ K

37. $q_e^0\ \ g_{e,0}+g_1\ \exp[\ (\varepsilon_1\ \ \varepsilon_0)\ \ kT)\ \ 3.10$

38. $I=\mu r_e^2=1.46\times10^{-46}$ kg·m^2 $\Theta_r\ \ h^2\ (8\pi^2 Ik)\ \ 2.76$ K

39. $S_m=R\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N\cdot h^3}\times\frac{RT}{p}\right]+\frac{5}{2}R\ \ .55$ J·K^{-1}·mol^{-1}

40. $S_{m,r}\ \ R\ln[8\pi^2 IkT\ (\sigma h^2)\ ]+R\ \ 41.10$ J·K^{-1}·mol^{-1}

41. $S = k\ln(q^N/N!) + NkT(\partial \ln q/\partial T)_V = k\ln(q^N/N!) + U/T = k\ln(q^N/N!) + k\ln\exp[U/(kT)] = k\ln[(q^N/N!)\exp(U/(kT))] = k\ln W$，$W = (q^N/N!)\exp[U/(kT)]$

42. $dA = -SdT - PdV$，$P = -(\partial A/\partial V)_T = NkT(\partial \ln q/\partial V)_T = NkT[(\partial \ln q(平)/\partial V)_T + (\partial \ln q(转)/\partial V)_T + (\partial \ln q(振)/\partial V)_T]$，$q(转)$、$q(振)$都不是 V 的函数，故只有平动时对 P 有贡献，$P = NkT(\partial \ln q(平)/\partial V)_T = NkT/V$

43. $\frac{\Delta G_m}{T} = \sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B + \sum_B \nu_B \left[\frac{U_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B = \sum_B \nu_B \left[\frac{G_m(T) - U_m(0K)}{T}\right]_B + \frac{\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}}{T} = \sum_B \nu_B \left[\frac{H_m(T) - U_m(0K)}{T}\right]_B = -R\ln K_p^{\ominus}$，$\ln K_p^{\ominus} = 11.52$，$K_p^{\ominus} = 1.0\times 10^5$

44. $\left[\frac{G_m(T) - U_m(0K)}{T}\right]_r = -R\ln q_r = -R\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = -24.76\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

$S_{m,r} = R(\ln q_r + 1) = R\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1\right) = 33.074\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

45. (1) $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = 0.3306\times 10^{-46}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$，$\Theta_r = h^2/(8\pi^2 Ik) = 12.2\mathrm{K}$

(2) $\frac{n}{N} = \frac{g_J\exp[-\varepsilon_r/(kT)]}{q_r} = \frac{(2J+1)\exp[-J(J+1)h^2/(8\pi^2 IkT)]}{T/\Theta_r} = 11.3\%$

(3) $S_{m,r} = R\ln q_r + RT(\partial \ln q_r/\partial T)_{V,N} = R(\ln q_r + 1) = 34.88\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

46. $q_e^0 = 4 + 2\exp(-1268\mathrm{K}/T) = 4.03$，$C_{V,m,e} = \left[\frac{\partial}{\partial T}RT^2\left(\frac{\partial \ln q_e^0}{\partial T}\right)_V\right]_V$

$= \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{2\times 1268R\exp(-1268/T)}{4 + 2\exp(-1268/T)}\right] = \left\{\frac{2536\exp(-1268/T)\times 2\times 1268\exp(-1268/T)}{[4 + 2\exp(-1268/T)]^2 T^2} + \frac{1268\times 2536\exp(-1268/T)}{[4 + 2\exp(-1268/T)]T^2}\right\}\times 8.314\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}} = 1.05\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

47. $T = 300\mathrm{K}\times\frac{M(\mathrm{Kr})}{M(\mathrm{He})} = 6280\mathrm{K}$

48. (1) $q_t = (2\pi mkT)^{3/2}V/h^3 = 4.34\times 10^{30}$ (2) $I = \mu r^2 = 1.94\times 10^{-46}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$，$q_r = 8\pi^2 IkT/(\sigma h^2) = 71.7$ (3) $q_e^0 = 3$ (4) $S_m^{\ominus} = R\left[\ln(q_t/L) + \frac{5}{2}\right] + R\ln q_r + R + R\ln q_v + RT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N} + R\ln q_e^0 + RT\left(\frac{\partial \ln q_e^0}{\partial T}\right)_{V,N} = 205.06\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$

49. $\Delta U_m(0K) = \Delta G_m^{\ominus}(298K) - T\Delta\left[\frac{G_m^{\ominus}(298K) - U_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B = 95129\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$\Delta G_m^{\ominus}(800K) = T\Delta\left[\frac{G_m(800K) - U_m^{\ominus}(0K)}{T}\right]_B + \Delta U_m(0K) = -RT\ln K_p^{\ominus}$，$\ln K_p^{\ominus} = 3.2379$，$K_p^{\ominus} = 25.48$

50. $K_p^{\ominus} = \frac{q(c)^0\cdot q(o)^0}{q(co)^0}\left(\frac{kT}{Vp^{\ominus}}\right)^{1+1-1}\cdot\exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) = \frac{\frac{q(c)^0}{V}\cdot\frac{q(o)^0}{V}}{\frac{q(co)^0}{V}}\cdot\left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right)\exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) = \left(\frac{kT}{p}\right)\left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\left[\frac{m(c)m(o)}{m(co)}\right]^{3/2}\frac{1}{(q_r^0\cdot q_v^0)(co)}\cdot\frac{(g_e^0)(c)(g_e^0)(o)}{(g_e^0)(co)}\cdot\exp(-\Delta\varepsilon_0/kT) = 7.816\times 10^{-22}$

第7章 电 化 学

7.1 主要内容辨析

7.1.1 摩尔电导率

电解质的导电能力，可用它的溶液的电导、电导率或摩尔电导率来描述，尤其是摩尔电导率 Λ_m，人们用的最多。Λ_m 相当于将 1mol 电解质置于两个相距 1m 的平行电极之间时所具有的电导。Λ_m 与电解质本身的性质有关，也与溶液浓度有关。但在无限稀释的条件下，任何电解质都完全电离，且离子间不存在相互干扰，此时 Λ_m^∞ 表示一个电解质的最大导电能力。Λ_m^∞ 是电解质的性质，即在一定温度下只取决于电解质本身，298K 时各种电解质的 Λ_m^∞ 可由物理化学手册查得。强电解质的 Λ_m^∞，可利用实验数据，通过 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 曲线外推（$c \to 0$）得到。对于弱电解质，由于在低浓度范围内 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 曲线十分陡峭，所以 Λ_m^∞ 不可用外推法求得，而应用离子独立运动定律解决。

引入摩尔电导率的概念是很有用的。因为一般电解质的电导率在浓度不太大的情况下都随着浓度的增高而变大，这是由于导电粒子数增加。为了便于对不同类型的电解质进行导电能力的比较，人们常选用摩尔电导率，因为它不但电解质都含有 1mol，而且电极间距离也都是单位距离。这是所取的荷电量基本单元相同，如：1mol NaCl，1mol $\left(\frac{1}{2}Na_2SO_4\right)$，1mol $\left(\frac{1}{3}La(NO_3)_3\right)$等。

7.1.2 离子独立运动定律

在无限稀释的溶液中，离子彼此互不影响而独立运动，因而每种离子的电导不受其他离子的影响，故无限稀释的溶液中的电解质的摩尔电导率为正、负离子的摩尔电导率之和。离子摩尔电导率指在相距单位长度的两平行电极间含有 1mol 正或负离子的电导。

对电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$　　　　$\Lambda_m^\infty = \nu_+\Lambda_{m_+}^\infty + \nu_-\Lambda_{m_-}^\infty$

离子独立运动定律对无限稀的强弱电解质均适用。因为弱电解质在无限稀时已完全电离。常用强电解质的 Λ_m^∞ 求弱电解质的 Λ_m^∞。

7.1.3 强电解质溶液理论

1923 年德拜-尤格尔提出了强电解质溶液离子互吸理论，此理论假定①电解质是完全电离的；②溶液中离子之间的相互作用只有库仑力起主要作用；③提出了离子氛的概念。根据此理论推导出计算稀溶液 $\gamma_\pm$ 德拜-尤格尔极限公式。

7.1.4 电极电势

由于单个电极电势目前尚不能直接测定，因此规定标准氢电极的电极电势在任何温度都为零，以待测电极为正极，标准氢电极为负极组成电池，即：

标准氢电极 待测电极

该电池电动势即为待测电极的电极电势。因为正极发生还原反应，按此规定的电极电势为还原电势，因此电池电动势为

$$E_{电池} = E_{+} - E_{-}$$

无论是正极 E_{+} 还是负极 E_{-} 皆为还原电势。

7.1.5 电极种类

可逆电极可分为三类

(1) 第一类电极 将金属插入含有该金属离子的溶液所构成的电极，还包括氢、氧、卤素气体电极和汞齐电极，例如铜电极 $Cu^{2+}|Cu$、锌电极 $Zn^{2+}|Zn$、钠汞齐电极 $Na^{+}|$(汞齐)Na 等。以铜电极为例，其电极反应和电极电势为：

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$$

$$E(Cu^{2+}|Cu) = E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu) - \frac{RT}{2F}\ln[a(Cu)/a(Cu^{2+})]$$

(2) 第二类电极 第二类电极包括金属-难溶盐电极和金属-难溶氧化物电极。将金属的表面覆盖一层该金属的难溶盐，插入含有该难溶盐负离子的溶液中就构成了金属-难溶盐电极，例如：氯化银电极、甘汞电极都是金属-难溶盐电极，它们常被用作参比电极，以氯化银为例，其电极反应和电极电势为：

$$AgCl(s) + e^{-} \longrightarrow Ag + Cl^{-}$$

$$E(Cl^{-}|AgCl(s)|Ag) = E^{\ominus}(Cl^{-}|AgCl(s)|Ag) - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a[Cl^{-}]}$$

将金属的表面覆盖一层该金属的难溶氧化物，插入含有 H^{+} 或 OH^{-} 的溶液中就构成了金属-难溶氧化物电极，例如三氧化二锑电极 $H^{+}|Sb_2O_3(s)|Sb$，其电极反应和电极电势为：

$$Sb_2O_3 + 6e^{-} + 6H^{+} \longrightarrow 2Sb + 3H_2O$$

$$E(H^{+}|Sb_2O_3(s)|Sb) = E^{\ominus}(H^{+}|Sb_2O_3(s)|Sb) - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a[H^{+}]}$$

$25℃$ 时，$E(H^{+}|Sb_2O_3(s)|Sb) = E^{\ominus}(H^{+}|Sb_2O_3(s)|Sb) - (0.05916pH)V$

由电极电势表达式可以看出金属-难溶氧化物电极的电极电势与溶液中 H^{+}(或 OH^{-})浓度有关，故可用于测定溶液的 pH。

(3) 第三类电极 第三类电极是氧化-还原电极。这类电极的惰性金属（一般用金属 Pt）只起输送电子的作用，参加电极反应的物质都在溶液中，例如：$Fe^{2+},Fe^{3+}|Pt$；$Sn^{2+},Sn^{4+}|Pt$；醌氢醌电极也属这类电极。醌氢醌电极的电极反应和电极电势为：

$$C_6H_4O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow C_6H_4(OH)_2$$

$$E(C_6H_4O_2|C_6H_4(OH)_2) = E^{\ominus}(C_6H_4O_2|C_6H_4(OH)_2) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a[H^{+}]^2}$$

$25℃$ 时，$E(C_6H_4O_2|C_6H_4(OH)_2) = E^{\ominus}(C_6H_4O_2|C_6H_4(OH)_2) - (0.05916pH)V$

醌氢醌电极也可用于测定溶液的 pH 值。

7.1.6 电极的极化

当有电流通过电极时，电极电势便偏离平衡值，这种现象称作电极的极化。当有电流通过电极时，电极上必然发生一系列以一定速度进行的过程，这些过程都或多或少地存在着阻力，要克服这些阻力，相应地需要一定的推动力，表现在电极电势上就出现这种偏离，这就是电极发生极化的原因。不论原电池还是电解池，极化都使阳极电势更正，阴极电势更负。因此，不论阳极或阴极，极化都是为了克服过程的阻力电极所付出的代价，其结果是电极过程更难于进行，即极化程度越大（超电势越大），阳极上的氧化反应越难于进行，阴极上的

还原反应越难于进行。

7.1.7 电解池中电极反应的确定

电解液中通常含有许多种离子，各种物质的析出电势一般并不相同。在阳极上析出电势越低，阴极上析出电势越高，则需要的外加电压越小，因此，当电解池的外加电压逐渐增大时，在阳极上总是析出电势较低的物质先从电极上析出；而在阴极上则是析出电势较高的物质先析出来。在此处需要强调，物质的析出电势是指对应电极的实际电极电势，而不是可逆电极电势，更不是标准电极电势。

7.1.8 电池与反应的互译

在处理电化学平衡问题时，有两个问题十分重要。其一，是若电池已知，必须正确地写出电池反应（即电池可逆放电时电池内部的净变化）；其二，若反应已知，必须正确地设计出电池。这在电化学中称为电池与反应的互译，是同一问题的两个方面，也是正确处理电化学平衡问题的两个基本要素。

（1）根据电池写出反应 ①因为两个电极上的变化都是完全可逆的，所以写电极反应时，实际上是在阳极和阴极上分别找出氧化和还原两个电化学平衡，电极反应方程式中的物质不可无中生有，即方程式中不能出现任何电极上不存在的物质；②根据 Farday 定律，阳极反应、阴极反应和电池反应必须电荷数相同，若指定了电池所放电量，应照要求写电极反应和电池反应；③方程式两侧物质的对消或合并必须保证不改变化学反应本身，即对消或合并前后两个反应该完全等价。

（2）根据反应设计电池 设计可逆电池是以了解三类可逆电极为基础的，在具体设计电池时，首先从给定的反应中找到氧化反应和还原反应，确定阳极和阴极，最后将两个电极组合在一起便构成电池，若是双液电池，两种溶液间须用盐桥连接，设计出电池后，一般应进行复核，即写出电池反应，若电池反应恰是给定的反应，则设计的电池是正确的。从热力学的角度看，一个电池是反应进行的一种途径，因此有时由一个反应可设计出多个电池，这些电池的电动势未必相等。

将一个化学反应或其他过程设计成原电池时，应当注意以下几点：①若在反应式前后，某元素的价态发生变化，则将发生氧化作用的元素相应的电极作为阳极，发生还原作用的元素相应的电极作为阴极；②若在反应式前后，存在某金属变为该金属的难溶盐，则可将此过程设计成金属｜金属难溶盐｜与金属难溶盐相同阴离子易溶盐的电极，而且应作为电池的阳极；③若在反应式前后，存在某金属不同价态的离子，可将其设计成氧化还原电极，并插入 Pt 电极作为电子导体；④若某过程前后，只存在某一种物质，但其压力或组成不同，可将其设计成浓差电池；⑤由总反应减去你能写出的某一电极反应，就可得到另一电极反应；⑥选择适当的电极及电解质溶液以保证所设计的电池中进行的反应与给定的化学反应完全一致，若构成两电极的溶液的种类或浓度不相同时，其间应加盐桥。

7.1.9 关于物质的量的基本单元

物质 B 的物质的量 n_B 的正比于 B 的特定单元的数目 N_B，即 $n_B=\frac{1}{L}N_B$，其中 L 为阿伏加德罗常数（Avogadro 常数）。这种特定单元叫做基本单元，它可以是分子、原子、离子、原子团、电子、光子及其他粒子或这些粒子的任意特定组合。在讨论电解质溶液导电性质时，为了讨论问题方便，使公式表达形式简单，人们常以一个元电荷为基础指定物质的基本单元，这样，相同物质的量的不同物质便具有相同的电关系。例如：1mol 的 Na 、Ci ，

$\frac{1}{2}Ca^{2+}$，$\frac{1}{3}PO_4^{3-}$ 等，它们都带有约 96500C 的电量，若某强电解质依下式电离



则电解质及离子的基本单元分别指定为 $\frac{1}{\nu_+ z_+}M_{\nu_+}A_{\nu_-}$、$\frac{1}{z_+}M^{z_+}$ 和 $\frac{1}{|z_-|}A^{z_-}$，因此三者的浓度关系为：$C = C_+ = C_-$

7.1.10 对公式 $E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K_a^{\ominus}$ 的分析

上式表明，任何化学反应，只要能将它组成可逆电池，便可由其标准电动势 $E^{\ominus}$ 求得反应的平衡常数，如氧化还原反应的平衡常数，络离子的稳定常数，微溶碱或盐的溶度积都可利用这种关系来计算。

应当明确：用标准电动势 $E^{\ominus}$ 计算反应的平衡常数 $K_a^{\ominus}$ 时，决不要以为反应达平衡时各物质都处于标准状态，$E^{\ominus}$ 是标准态的量，$K_a^{\ominus}$ 是平衡态的量，它们在数值上满足 $E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K_a$ 关系，在物理意义上却没有直接联系。

7.2 主要公式及适用条件

7.2.1 法拉第定律

$$Q = n_B F$$

其中 Q 是通过电解池的电量，n_B 是电极上发生反应的 B 物质的量，其基本单元是以 1 个元电荷为基础而指定的，F 称 Faraday 常数，$F \approx 96500 c \cdot mol^{-1}$，它代表 1mol 电子所具有的电量。此式表明，在串联的所有电极上，发生反应的物质的量都相同，该定律适用于电解池和原电池。

7.2.2 离子迁移数

$$t_+ = Q_+/(Q_+ + Q_-) = v_+/(v_+ + v_-) = u_+/(u_+ + u_-)$$

$$t_- = Q_-/(Q_+ + Q_-) = v_-/(v_+ + v_-) = u_-/(u_+ + u_-)$$

式中 t_+、t_- 分别为正、负离子的迁移数；Q_+ 及 Q_- 分别为在同一溶液中，同一时间范围内正、负离子所传导的电量；v_+ 及 v_- 分别为在同一外电场下正、负离子的运动的速度；u_+ 及 u_- 分别为正、负离子的电迁移率，即电场强度（或称电势梯度）为 $1Vm^{-1}$ 数时的运动速度，单位为 $m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$。上述两式适用于一定温度、一定外电场下，只含一种正离子和一种负离子的电解质溶液。

7.2.3 电导及电导率

$$G = \frac{1}{R} = \kappa\frac{A}{l}$$

式中 G 为电导，R 为导体的电阻；A 和 l 分别为导体的截面积及长度；κ 为 $A = 1m^2$，$l = 1m$ 时的电导，称为电导率，其单位为 $S \cdot m^{-1}$（西每米）。此式适用于具有均匀截面的导体电导的计算。对电解质溶液，则 A 为电极的截面积，l 为两平行电极间的距离。

7.2.4 摩尔电导率

$$\Lambda_m = \kappa V_m = \kappa / c$$

式中 V_m 和 c 分别是电解质溶液的摩尔体积和体积（m^3）摩尔浓度；κ 是电解质的电导率，此式用于电解质溶液摩尔电导率与电导率之间的相互换算。

7.2.5 摩尔电导率与浓度的关系

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$$

Λ_m^∞ 是在无限稀释条件下，溶质的摩尔电导率；c 是电解质的体积摩尔浓度。在一定温度下，对于指定的溶液，式中 A 和 Λ_m^∞ 皆为常数。此式只适用于强电解质的稀溶液。

7.2.6 离子独立运动定律

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+\Lambda_{m,+}^\infty + \nu_-\Lambda_{m,-}^\infty$$

ν_+ 及 ν_- 分别为正、负离子的个数；$\Lambda_{m,+}^\infty$ 及 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别为在无限稀释条件下正、负离子的摩尔电导率，此式适用于无限稀的电解质溶液。

7.2.7 无限稀释溶液中离子的迁移数

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+\Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty};\quad t_-^\infty = \frac{\nu_-\Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

Λ_m^∞ 是在无限稀释时电解质的摩尔电导率。此式适用于只有一种正离子和只有一种负离子的无限稀释的电解质溶液。

7.2.8 弱电解质的解离度

$$\alpha = \Lambda_m/\Lambda_m^\infty$$

Λ_m 及 Λ_m^∞ 分别为同一温度、同一溶剂中，某弱电解质的摩尔电导率和在无限稀释时的摩尔电导率。此式适用于弱电解质的稀溶液。

7.2.9 电解质离子的平均活度、平均活度系数和平均浓度

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}$$

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}$$

$$b_\pm^\nu = b_+^{\nu_+}b_-^{\nu_-}$$

上式中 $\nu=\nu_++\nu_-$；$\gamma_\pm$ 为正、负离子的平均活度系数；γ_+、γ_- 分别为正、负离子的活度系数；a_+、a_- 及 $a_\pm$ 分别为正、负离子的活度及正负离子的平均活度；b_+、b_- 及 $b_\pm$ 分别为正、负离子的质量摩尔浓度及正负离子平均质量摩尔浓度。上述关系式只适用于强电解质溶液。

7.2.10 离子强度

$$I = \frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2$$

式中 b_B 和 z_B 分别为溶液中 B 离子的质量摩尔浓度及 B 离子的电荷数。此式适用于强电解质溶液离子强度的计算。

7.2.11 德拜-尤格尔极限公式

$$\lg\gamma_+ = -Az_+^2\sqrt{I}$$

$$\lg\gamma_- = -Az_-^2\sqrt{I}$$

$$\lg\gamma_\pm = -Az_+|z_-|\sqrt{I}$$

上式中 I 为溶液中离子强度；z_+ 和 z_- 分别为正、负离子的电荷数。在 25℃ 水溶液中 $A=0.509\ (\mathrm{kg\cdot mol})^{\frac{1}{2}}$，此式适用于强电解质的稀溶液。

7.2.12 摩尔电池反应的吉布斯函数变与可逆电池电动势的关系式

$$\Delta_r G_m = W_r' = -zFE$$

式中 W_r' 为电池在恒温恒压条件下可逆放电时，系统与环境交换的可逆非体积功；E 为电池的电动势；z 为每摩尔电池反应得失电子的物质的量，其单位为 mol 电子·mol 反应；F 为法拉第常数。

7.2.13 原电池电动势的温度系数与摩尔电池反应的熵变之间的关系

$$\Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m/\partial T)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

恒压下电动势随温度的变化率 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，称为电动势的温度系数。上式适用于恒压摩尔电池反应。

7.2.14 摩尔电池反应的焓变

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

此式适用于恒温恒压摩尔电池反应。

7.2.15 摩尔电池反应的可逆热

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m$$

此式适用于恒温恒压摩尔电池反应。

7.2.16 能斯特方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\Pi_B a_B^{\nu_B}$$

式中 $E^{\ominus}$ 为原电池的标准电动势。连乘项中 a_B 为参加电池反应的任一物质 B 的活度，ν_B 为物质 B 在反应式中的计量系数（产物取正，反应物取负值）。此式适用于恒温、恒压下的可逆电池。

7.2.17 可逆电池电动势与电极电势

$$E = E_+ - E_-$$

$$E_+ = E_+^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln(a_{还原态}/a_{氧化态})$$

$$E_- = E_-^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln(a_{还原态}/a_{氧化态})$$

式中 E_+、$E_+^{\ominus}$ 分别为阴极的电极电势及标准电极电势；E_-、$E_-^{\ominus}$ 分别为阳极的电极电势及标准电极电势，$a_{还原态}$、$a_{氧化态}$ 分别为指定电极反应还原态物质及氧化态物质的活度。以上公式适用于恒温恒压下的可逆电池。

7.2.18 标准电池电动势与电池反应的标准平衡常数之间的关系

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}$$

适用于一定温度下的可逆电池。

7.2.19 极化电极电势与分解电压

$$E_{阳} = E_{阳平} + \eta_{阳}$$

$$E_{阴} = E_{阴平} - \eta_{阴}$$

$E_{阳平}$、$E_{阴平}$ 分别为阳极和阴极的平衡电极电势；$\eta_{阴}$、$\eta_{阳}$ 分别为阴阳极的超电势。此

式适用于电解池和原电池

$$E_{分解} = E_{可逆} + \eta_{阳} + \eta_{阴}$$

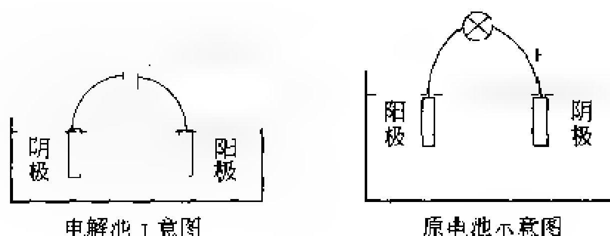
适用于电解池

7.3 例题解析

例 1. 何谓正极、负极、阳极、阴极？

答： 正极和负极、阳极和阴极是两种不同的电极名称，电化学中规定：发生氧化反应的电极为阳极；发生还原反应的电极为阴极，又依电势的高低将电极分为正极和负极，电势高的为正极，电势低的为负极。在电解池中，正极缺乏电子，应发生给出电子的氧化反应，故为阳极；负极电子过剩，应发生得到电子的还原反应，故为阴极，所以在电解池中，阳极是正极，阴极是负极。

在原电池中，阳极发生失去电子的氧化反应，阴极发生得到电子的还原反应。氧化反应把失去的电子给了阳极，故阳极电子过剩而电势低，故为负极。阴极提供电子给还原反应，本身缺乏电子而电势高，故为正极。所以在原电池中，阳极是负极，阴极是正极。



电解池示意图　　原电池示意图

下面把两种名称的相互关系列于下表

电　池	原电池		电解池	
从电极反应来看	阳极 发生氧化反应	阴极 发生还原反应	阳极 （发生氧化反应	阴极 （发生还原反应
从电势高低来看	负极	正极	正极	负极

表中指出，不管是原电池还是电解池，阳极都进行氧化反应，而阴极都进行还原反应，但阳极不一定是正极，阴极不一定是负极。

对于原电池，即使两电极没有接通，仍可依其电势的大小（用能斯特公式计算）来确定正极和负极。对于电解池，却只有当接通电源之后，才能确定何者为阳极、何者为阴极，因为若无外电流通过，氧化-还原反应实际并未发生，就无法分出阳极和阴极

不论是原电池的电动势或电解池端电压的计算，皆用下式：



$$E = E_{+} - E_{-}$$

例 2. 氧化还原反应在电池中进行与在普通容器中进行有什么不同？

答： 在普通反应器中进行的氧化还原反应，氧化剂和还原剂的分子（或离子）直接接触，电子得失是在它们之间直接进行的。例如氢和氧化合生成水的反应：

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

假如把这个反应安排在氢-氧燃烧电池中进行，H_2 与 O_2 两者并不接触，氧化反应与还原反应分开进行，分别发生在负极和正极。



负极：$2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e$



正极：$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$

电子得失通过外导线的传递，是间接进行的

上述反应方式上的差别导致以下几个主要不同点。

(1) 从能量转换观点看，其反应在普通反应器中自发进行，则化学能全部转化为热能，其数量等于体系的焓变 ΔH；若反应在电池中进行，则化学能的很大一部分将转化为有用功——电能。在可逆的条件下，可以得到最大有用功 W'，它在数量上等于体系吉布斯函数的减少：

$$W' = zFE = -\Delta_r G_{T,p}$$

(2) 从热力学角度看，由于跟外界（环境）有电能交换，在电解池中可以进行 $\Delta_r G>0$ 的反应，例如：水的电解；而这些反应在普通反应条件是不会自发进行的。

(3) 从动力学角度看，在电解池内所进行反应的活化能可以通过改变电极电势而变化，因此，通过施加于电解池的外加电压，可以调整反应速度，这在普通反应器中是不可能的。

(4) 在电池中进行反应，除了在电极-溶液界面上发生的电子得失过程外，整个反应还包括此主要过程前后发生的扩散步骤以及有关的前置、后置步骤，比较复杂；而反应在普通容器中进行时，多数为均相反应，过程比较简单。

例 3. 怎样计算电池工作时的热效应?

答： 由热力学第一定律有 $\Delta U = Q + W$，恒压下 $W = -p\cdot\Delta V + W'$，W' 表示非体积功，此处指电功，考虑反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 的变化，这时 $W' = -zFE'$，E' 是电池的实际工作电压。将这些关系式代入前面的公式便有：

$$\begin{aligned}
Q &= \Delta_r U_m - W = \Delta U_m + (p\cdot\Delta V_m - W') \\
&= U_{m2} - U_{m1} + p(V_{m2} - V_{m1}) + zFE' \\
&= (U_{m2} + pV_{m2}) - (U_{m1} + pV_{m1}) + zFE' \\
&= H_{m2} - H_{m1} + zFE' \\
&= \Delta_r H_m + zFE' \\
&= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m + zFE' \\
&= -zFE + zFE' + T\Delta_r S_m \\
&= -zF(E - E') + T\Delta_r S \\
&= -zF\Delta E + T\Delta_r S_m
\end{aligned}$$

这便是计算电池实际工作时热效应的公式，式中 ΔE 是工作电压比电池电动势减少的数值，显然，ΔE 越大，电池给出的电功越少，散发的无用热量越多。电池短路时，$E'=0$、$Q=\Delta_r H_m$。

例 4. 指定原电池在恒温恒压下列三种情况下放电（$\Delta_r G<0$）：(1) 可逆，(2) 电流强度 I 为定值；(3) 电池短路。

试问在上述三种情况下，(1) 电池的电动势是否相同？工作电压是否相同？应如何计算？(2) 若该电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$，能否判定电池的放电过程一定吸热?

答： (1) 电池的电动势是个热力学概念，在指定状态下它具有确定的数值，它不因放电方式的不同而改变。电池的工作电压 V 与电动势 E 是两个不同的概念。

对于可逆放电，因 $I\rightarrow 0$ 故存在 $V = E$

电池在一定的电流强度下放电时，$V = E - \eta_{阳} - \eta_{阴}$

在忽略电池内部的欧姆电势差的情况下，$\eta_{阴}$、$\eta_{阳}$ 分别为原电池阴、阳极的超电势。当工作电流 I 变大时，二者的绝对值皆增加，工作电压 V 变小。

当电池短路时，电池外电路的电阻 $R_{外}=0$，瞬间电流很大，V 接近于零。

（2）若该电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$ 时，对于可逆放电，

$Q_{可}=T\Delta_r S_m=zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p>0$，即电池可逆放电时必然吸热。

若电池在一定电流强度下放电：$Q=\Delta_r H_m+W$，放电时系统对环境所作的电功 $-W>0$。若 $\Delta_r H_m<0$，而且 $|\Delta_r H_m|>|W|$，必然放热，若 $|\Delta_r H_m|>W$，放电时必然吸热。

电池短路时，$R_{外}=0$，$W=0$，$Q_p=\Delta_r H_m$，是吸热还是放热，取决于 $\Delta_r H_m$ 的符号。

例 5. 为了确定电极电势，需要采用相对的参考标准。参考电极的选择有什么限制条件？

答： 能被选作参考标准的电极实际上是很有限的。首先，它必须是一种具有稳定电势的电极；其次，它应当容易纯化，制备也比较简单；此外，参考电极最好能适应较广的介质条件。

具有稳定电势的电极至少应具备以下两项条件。

（1）必须是可逆电极。不可逆电极，例如锌片插入硫酸溶液构成的电极，其电极反应不可逆，电极电势随时间变化，显然不可取。有些电极虽然反应是可逆的，但容易发生极化，也不能作为参考电极。

（2）电极电势的温度系数比较小，以保证在温度有微小变化时，仍然可以得到较稳定的电势测量值。

对于水溶液，国际上采用的标准电极是标准氢电极，将其电势在所有温度均取为零。氢电极的电极电势随温度改变很小，这是其优点，但该电极对使用时的条件要求很严格，溶液中不能含有氧化剂，也不能含有砷或汞，所以从实用的角度，用得较多的参考电极是 $Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg$ 电极、$Cl^-|AgCl|Ag$ 电极以及 $SO_4^{2-}|HgSO_4|Hg$ 电极等，它们相对标准氢电极的电极电位已被准确测得。

例 6. 化学电池的电动势决定于电池内的氧化还原反应，因此对应着一定的电池总反应必有确定的电动势值，这种说法对不对？

答： E 是体系的强度性质。对于一个确定的可逆电池，电池反应可以有不同写法，但只有一个确定的电动势 E。

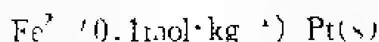
然而，对于一个确定的电池反应，对应的 E 值不一定只有一个，因为 $E=-(\Delta_r G_m/zF)$，此处 z 为电极反应式中电子的计量系数，或称电子转移数，反应确定了，便有确定的 $\Delta_r G_m$ 值。电池反应是由正负极上分别进行的还原、氧化反应构成的，在完成一定的电池反应的前提下，电极上的反应可能不完全相同，电子转移数 z 不同，E 值也可能不同。例如：


电池反应　　$2Fe^{3+}(0.01mol\cdot kg^{-1})+Fe(s)\rightarrow 3Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})$

它可以安排在两个电池中进行：


(A) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})\|Fe^{3+}(0.01mol\cdot kg^{-1})|Fe(s)$


(B) $Fe(s)|Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})\|Fe^{3+}(0.01mol\cdot kg^{-1})$,


$Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})|Pt(s)$

电池（A）中的电极反应是：


负极：　　　　$3Fe(s)\rightarrow 3Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})+6e^-$

正极：　　　　$2Fe^{3+}(0.01mol\cdot kg^{-1})+6e \longrightarrow 2Fe(s)$

电池（B）中的电极反应是：

负极：　　　　$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})+2e$

正极：　　$2Fe^{3+}(0.01mol\cdot kg^{-1})+2e \longrightarrow 2Fe^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1})$

以上两电池的总反应相同，电池电动势的计算公式为：

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln[a^3(Fe^{2+})/a^2(Fe^{3+})]$$

式中电子转移数 z 值对两个电池不同，电池（A）中 $z=6$，电池（B）中 $z=2$，应当注意这种差别不仅体现在公式右端第二项。因为 z 值不同，两种电池的 $E^{\ominus}$ 也不一样：　　　　$E^{\ominus}=-\Delta_r G_m^{\ominus}/zF$

在25℃时，将有关数据代入公式，可得电池 A 的电动势 $E_A=0.3944V$，电池 B 的电动势 $E_B=1.1816V$，显然，出现上述情况的电池反应是歧化反应

例 7. 盐桥为什么能明显地降低溶液的接界电势？

答： 在电池中，当同一电解质的两个浓度不同的溶液或两种不同电解质的溶液相接触时在界面上产生的电势称为液体接界电势。它是由于正负离子的扩散速度不同引起的，故又称扩散电势。盐桥是在组成电池的两溶液之间接一个电解液作所谓盐桥，例如用在铜—锌电池中：



$Zn|ZnSO_4(a_1)|KCl(饱和)|CuSO_4(a_2)|Cu$

盐桥

对盐桥溶液的要求：（1）高浓度；（2）正、负离子的迁移数尽量接近；（3）在电池中不发生化学反应也不参加电极反应。

这样，盐桥溶液的正、负离子都过量地存在于液体接界处，而使电池中的扩散作用主要出自盐桥，它们几乎将全部电流带过接界，加之其正、负离子有大致相等的迁移速率，故液接电势可以降到被忽略的程度，但却不能完全消除，例如：用饱和 KCl 溶液（$4.8mol\cdot dm^{-3}$）作盐桥时，$t(K^+)=0.496$、$t(Cl^-)=0.504$、$E_{接界}$ 值仍可有 1～2mV。在一般的电化学测量中可忽略不计。

例 8. 25℃用 Pt 电极电解 $1mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 水溶液，理论的分解电压应当是 1.229V。但实际上，当电解池的外加电压 $E_{外}=1.69V$ 时，阴极及阳极上才明显有氢气泡及氧气泡排出，试说明原因。

答： 电解 $1mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 水溶液，其电解反应是：

阳极（+）：$4OH^- \longrightarrow O_2(g)+2H_2O+4e$　　$E^{\ominus}=0.401V$

阴极（−）：$4H_2O+4e \longrightarrow 4OH^-+2H_2(g)$　　$E^{\ominus}=-0.828V$

电解总反应：$2H_2O=O_2(g)+2H_2(g)$

电解进行时，两电极上的产物与电解液构成一个原电池，组成的原电池为：



$Pt|H_2(p^{\ominus})|NaOH(a)|O_2(p^{\ominus})|Pt$

电池反应为：　　　　$O_2(p^{\ominus})+2H_2(p^{\ominus})=2H_2O$　　$z=4$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln a^2(H_2O)/[(p(H_2)/p^{\ominus})^2\cdot(p(O_2)/p^{\ominus})]$$

$a(H_2O)=1$　　$p(H_2)=p(O_2)=p^{\ominus}$

$\therefore\quad E=E^{\ominus}=0.401-(-0.828)=1.229V$

E 的值就是电解 NaOH 水溶液的理论分解电压 $V_{理}$ 之值，但 E 与外加电压方向相反，故称反电动势

分解电压与 $V_{理}$ 相差很大，其根本原因是，当电流通过电解池时电极发生了极化，电极电势偏离了平衡电势。由于极化的存在必须额外增加外电压，分别加大阳、阴极对 H^+ 及 OH^- 离子的静电吸引力，使它们的迁移速率加快，电极反应速率变大，才会使 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 分别在阴极和阳极上连续不断地析出

电解池的外加电压 $E_{外} = V_{理} + \eta_{阳} + \eta_{阴}$

例 9. 已知25℃时，纯水的电导率 $\kappa = 5.50\times10^{-6}S\cdot m^{-1}$，无限稀释时 H^+ 和 OH^- 的摩尔电导率分别是 349.8×10^{-4} 及 $198.6\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，纯水的密度 $\rho = 997.07kg\cdot m^{-3}$，试问该温度下水的活度积为多少？

分析：此题可用两种方法求解：（1）求出 25℃ 时纯水的 Λ_m 和 Λ_m^∞，可得纯水的离解度 α，算出 H^+、OH^- 浓度即可求出离子积。（2）由于纯水的电离度很小，可将纯水看作是 H^+ 与 OH^- 无限稀的溶液，以无限稀释的摩尔电导代替摩尔电导，于是可利用 $\Lambda_m = \kappa/c$ 求出离子浓度，进而离子积可求。

解 1： 25℃时，纯水的体积摩尔浓度

$$c(H_2O) = \rho/M = 997.07kg\cdot m^{-3}/18.015\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1} = 5.55\times10^4 mol\cdot m^{-3}$$

$$\Lambda_m = \kappa/c = 5.50\times10^{-6}S\cdot m^{-1}/5.55\times10^4 mol\cdot m^{-3} = 0.991\times10^{-10}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(H_2O,298K) = \Lambda_m^\infty(H^+,298K) + \Lambda_m^\infty(OH^-,298K)$$

$$= (349.8\times10^{-4} + 198.6\times10^{-4})S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$= 5.484\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

25℃时，水的离解度

$$\alpha = \Lambda_m(H_2O,298K)/\Lambda_{m,\infty}(H_2O,298K) = 0.991\times10^{-10}/5.484\times10^{-2} = 1.81\times10^{-9}$$

$$c(H^+) = c(OH^-) = c(H_2O)\cdot\alpha = 5.55\times10^4 mol\cdot m^{-3}\times1.81\times10^{-9}$$

$$= 1.01\times10^{-4}mol\cdot m^{-3}$$

此极稀溶液中，可认为 $\gamma(H^+) = \gamma(OH^-) = \gamma_\pm = 1$

$$K_w = a(H^+)\cdot a(OH^-) = c(H^+)\cdot c(OH^-) = (1.01\times10^{-4}mol\cdot m^{-3})^2$$

$$= 1.02\times10^{-8}mol^2\cdot m^{-6}$$

$$= 1.02\times10^{-14}mol^2\cdot dm^{-6}$$

解 2： 用25℃时，纯水的 κ 值和 Λ_m^∞ 的值，求出已电离的水的浓度 c'：

$$c' = \kappa/\Lambda_m = \kappa/\Lambda_m^\infty = c(H^+) = c(OH^-)$$

$$K_w = (\kappa/\Lambda_m^\infty)^2 = (5.50\times10^{-6}S\cdot m^{-1}/5.484\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1})^2$$

$$= 1.10\times10^{-8}mol^2\cdot m^{-6}$$

$$= 1.10\times10^{-14}mol^2\cdot dm^{-6}$$

例 10. 25℃时，将电导率为 $0.141\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中，测得其电阻为 525Ω；在同一电导池中装入 $0.1mol\cdot dm^{-3}$ 的 NH_4OH 溶液，测得其电阻为 2030Ω。计算 NH_4OH 的电离度及电离常数 K。已知 $\Lambda_m^\infty(NH_4^+) = 73.4\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$、$\Lambda_m^\infty(OH^-) = 198.0\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

分析：弱电解质 NH_4OH 的电离度 $\alpha = \Lambda_m/\Lambda_{m,\infty}$，其中 $\Lambda_m^\infty(NH_4OH) = \Lambda_m^\infty(NH_4^+) +$

$\Lambda_m^{\infty}(OH^-)$。用已知电导率 $\kappa(KCl)$ 的 KCl 溶液放在电导池中测得其电阻 $R(KCl)$，可求出该电导池的电导池常数 $l/A = \kappa(KCl) \cdot R(KCl)$。再用此电导池测定 $0.1mol \cdot dm^{-3}$ NH_4OH 溶液的电阻 $R(NH_4OH)$，根据相同电导池的电导池常数 l/A 为固定值，可求出 NH_4OH 溶液的电导率 $\kappa = l/AR$，应用 $\Lambda_m = \kappa/c$ 即可算出 $\Lambda_m(NH_4OH)$。

由于 NH_4OH 为 1-1 型的弱电解质，所以，其电离常数 K 与电离度 α 及溶液的浓度 c 之间的定量关系为：$K = c\alpha^2/(1-\alpha)$

解： 电导池的常数 $l/A = \kappa(KCl) \cdot R(KCl) = 0.141 \times 525 = 74.025m^{-1}$

NH_4OH 溶液的电导率 $\kappa = (l/A) \cdot [1/R(NH_4OH)] = 74.025m^{-1}/2030\Omega$

$= 3.647 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

NH_4OH 的摩尔电导率 $\Lambda_m(NH_4OH) = \kappa(NH_4OH)/c$

$= 3.647 \times 10^{-2}\Omega^{-1} \cdot m^{-1}/0.1 \times 10^3 mol \cdot m^{-3}$

$= 3.647 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$$\Lambda_m^{\infty}(NH_4OH) = \Lambda_m^{\infty}(NH_4^+) + \Lambda_m^{\infty}(OH^-)$$

$= (73.4 + 198.0) \times 10^{-4} \cdot \Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

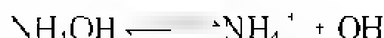
$= 271.4 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

NH_4OH 的电离度：$\alpha = \Lambda_m(NH_4OH)/\Lambda_m^{\infty}(NH_4OH)$

$= 3.647 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}/271.4 \times 10^{-4}\Omega^{-1} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 1.344 \times 10^{-2}$

NH_4OH 的电离常数 K 的计算：

NH_4OH  $NH_4^+ + OH^-$

原始：c　　0　　0

平衡：$c(1-\alpha)$　　$c\alpha$　　$c\alpha$

$$K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.1 \times (1.344 \times 10^{-2})^2}{1 - 1.344 \times 10^{-2}} = 1.831 \times 10^{-5}$$

在一定温度下 NH_4OH 的电离常数为定值，与浓度的大小无关。电离度则随浓度的上升而下降。

例 11. 在 298.2 K 时，TlCl 在纯水中的溶解度是 $1.607 \times 10^{-2} mol \cdot kg^{-1}$，在 0.1000 $mol \cdot kg^{-1}$ 的 NaCl 溶液中的溶解度是 $3.95 \times 10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$，TlCl 的活度积是 2.022×10^{-4}，试求在不含 NaCl 和含有 $0.1000 mol \cdot kg^{-1}$ NaCl 的 TlCl 饱和溶液中离子的平均活度系数。

分析：活度积是电解质溶液中正、负离子活度的乘积，而离子的活度在数值上等于活度系数与离子浓度的乘积，于是可以用离子浓度及活度系数表示活度积，由此可求出离子平均活度系数 $\gamma_\pm$，本题也可由离子浓度求出离子强度，再由德拜-尤格尔公式求出 $\gamma_\pm$。

解 1： $K_{sp}^{\ominus} = a(Tl^+)a(Cl^-) = \left[\frac{\gamma(Tl^+)b(Tl^+)}{b^{\ominus}}\right]\left[\frac{\gamma(Cl^-)b(Cl^-)}{b^{\ominus}}\right]$

$$= \gamma_\pm^2\left[\frac{b(Tl^+)b(Cl^-)}{(b^{\ominus})^2}\right]$$

$$\gamma_\pm = \left[\frac{K_{sp}^{\ominus}(b^{\ominus})^2}{b(Tl^+)b(Cl^-)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

对于不含 NaCl 的 TlCl 饱和溶液，$b(Tl^+) = b(Cl^-) = 1.607 \times 10^{-2} mol \cdot kg^{-1}$

$$\gamma_{\pm}=\left[\frac{2.20\times10^{-4}\mathrm{mol^2\cdot kg^{-2}}}{(1.607\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})^2}\right]^{\frac{1}{2}}=0.885$$

对于含 0.1000mol·kg⁻¹ NaCl 的 TlCl 饱和溶液

$$b(\mathrm{Tl^+})=3.95\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$b(\mathrm{Cl^-})=3.95\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}+0.1000\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=0.1040\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$\gamma_{\pm}=\left[\frac{2.022\times10^{-4}\mathrm{mol^2\cdot kg^{-2}}}{3.95\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times0.1040\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=0.702$$

解 2：对于不含 NaCl 的 TlCl 饱和溶液，其离子强度为：

$$I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2=\frac{1}{2}(1.607\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1^2+1.607\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1^2)$$

$$=1.607\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-0.509(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})^{\frac{1}{2}}z_+|z_-|\sqrt{I}$$

$$=-0.509(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})^{\frac{1}{2}}\times1\times1\times(1.607\times10^{-2}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})^{\frac{1}{2}}$$

$$=-0.06452$$

$$\gamma_{\pm}=0.862$$

对于含 0.1000 mol·kg⁻¹ NaCl 的 TlCl 饱和溶液

$$I=\frac{1}{2}(3.950\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1^2+0.1000\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1^2+0.1040\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1^2)$$

$$=0.1040\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-0.509\times(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})^{\frac{1}{2}}\times1\times1\times(0.1040\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})^{\frac{1}{2}}$$

$$=-0.164$$

$$\gamma_{\pm}=0.685$$

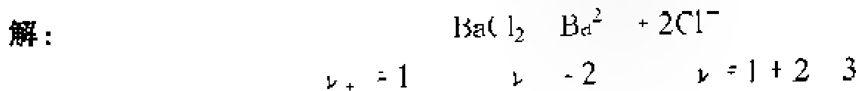
两种解法的结果略有不同，这是由德拜-尤格尔公式的近似性引起的。

例 12．在 0.017 mol·kg⁻¹ 的 $BaCl_2$ 水溶液中，若 Ba^{2+} 离子的 $\gamma_+=0.43$，Cl^- 离子的 $\gamma_-=0.84$，试求各离子的活度、$BaCl_2$ 的活度，平均浓度、平均活度及平均活度系数。

分析：由 $BaCl_2$ 的浓度和解离出的离子数可得正、负离子的浓度，结合离子的活度系数得正、负离子的活度。再由活度、平均活度及平均活度系数间的关系即得题中所求各量

解：

$$\mathrm{BaCl_2}\longrightarrow\mathrm{Ba^{2+}}+2\mathrm{Cl^-}$$



$$\nu_+=1\qquad \nu_-=2\qquad \nu=1+2=3$$

所以 Ba^{2+} 离子浓度为：$b_+=b\nu_+=0.017\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times1=0.017\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

所以 Cl^- 离子浓度为 $b_-=b\nu_-=0.017\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}\times2=0.034\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

$$Ba^{2+}\text{离子活度为 } a_+=\frac{\gamma_+b_+}{b^{\ominus}}=0.43\times\frac{0.017\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}{1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}=7.3\times10^{-3}$$

$$Cl^-\text{离子活度 } a_-=\frac{\gamma_-b_-}{b^{\ominus}}=0.84\times\frac{0.034\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}{1\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}}=2.86\times10^{-2}$$

$$BaCl_2\text{离子活度为 } a=a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}=7.3\times10^{-3}\times(2.86\times10^{-2})^2=5.97\times10^{-6}$$

$$\text{平均浓度 } b_{\pm}=[b_+^{\nu_+}b_-^{\nu_-}]^{\frac{1}{\nu}}=[(0.017\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})^1(0.034\mathrm{mol\cdot kg^{-1}})^2]^{\frac{1}{3}}$$

$2.70\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

平均活度为 $a_\pm = a^{1/3} = (5.97\times10^{-6})^{1/3} = 1.81\times10^{-2}$

平均活度系数为 $\gamma_\pm = (\gamma_+ \gamma_-^2)^{1/3} = [0.43\times0.84^2]^{1/3} = 0.67$

例 13. 写出下列各电池的电极反应和电池反应：



(1) $Hg(l)|HgO(s)|KOH(b)|K(Hg)$

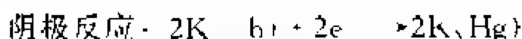


(2) $Pt(s)|PbSO_4(s)|H_2SO_4(b)|PbO_2(s)|Pb(s)$

分析：根据电池符号（即电池表达式）先分别写出阴极（还原）反应和阳极（氧化）反应，两个电极反应配平后加和即得电池反应，解题时应注意电极反应与一般的化学反应的写法不同，它不仅要满足物料平衡，而且还要满足电量的平衡，即在阳极上进行的氧化反应所给出的电子数与在阴极上进行的还原反应所吸收的电子数应相等。同时还要注明参加电极反应各物质的相态、组成等。若电极反应在酸碱条件下进行时，应用水平衡反应。电极反应在酸性条件下进行时，电极反应式中不能出现 OH^-，在碱性条件下进行时，电极反应式中不能出现 H^+。



解：(1) 阳极反应：$Hg(l) + 2OH^-(b) \longrightarrow HgO(s) + H_2O(l) + 2e^-$



阴极反应：$2K^+(b) + 2e^- \longrightarrow 2K(Hg)$



电池反应：$Hg(l) + 2OH^-(b) + 2K^+(b) \longrightarrow HgO(s) + H_2O(l) + 2K(Hg)$

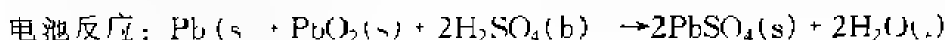
说明：因为阳极进行氧化反应，Hg 氧化为 HgO，需要氧，而电极反应是碱性条件，故氧应由 OH^- 提供。阴极进行还原反应，K^+ 还原为 K，（进入 Hg，成为汞齐）。因阳极为两电子反应，故配平后阴极也应为 2 电子反应，两式相加即得电池反应。



(2) 阳极反应：$Pb(s) + SO_4^{2-}(b) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$



阴极反应：$PbO_2(s) + 4H^+(b) + SO_4^{2-}(b) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$



电池反应：$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(b) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

例 14. 将下列各反应设计成原电池：



(1) $Zn(s) + Cd^{2+}(a_1) = Zn^{2+}(a_2) + Cd(s)$



(2) $Pb(s) + HgO(s) = Hg(l) + PbO(s)$



(3) $Cu^{2+} + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4^{2+}$

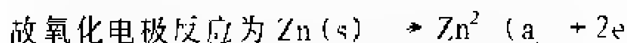


(4) $Ag^+ + Cl^- = AgCl(s)$

分析：此类题目可有两种情况。

(1) 氧化还原反应，设计电池的步骤为：①找出总反应中被氧化部分和被还原部分及相应产物，并分别写出氧化电极反应和还原电极反应；②由氧化电极反应确定对应的电池阳极，由还原反应确定电池阴极；③按电池符号规定写出电池表达式。(2) 非氧化还原反应，见到这类题目时，应先在总反应前后加上相同的有关零价反应物（有金属参加的反应，优先加零价金属，原则上讲，加任何与反应有关的零价物质均可），再用氧化还原反应的方法处理。

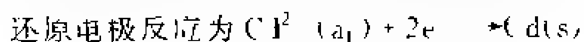
解：(1) 该反应中 Zn 被氧化成 Zn^{2+}，Cd^{2+} 被还原为 Cd。



故氧化电极反应为 $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_2) + 2e^-$



对应的电极为 $Zn(s)|Zn^{2+}(a_2)$



还原电极反应为 $Cd^{2+}(a_1) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$

对应的电极为 $Cd^{2+}(a_1)|Cd(s)$

所要求设计的电池为 $Zn(s)|Zn^{2+}(a_2)\|Cd^{2+}(a_1)|Cd(s)$

说明：若设计的电池为双液电池，则一般要用盐桥连接两个溶液。

(2) 总反应中 Pb 被氧化成 PbO，反应过程需要氧气，因 PbO、HgO 在碱性条件下能稳定存在，所以设电极反应在碱性条件下进行，则氧由 OH^- 提供，所以氧化电极反应为：



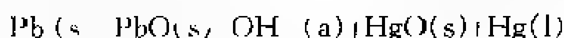
$$Pb(s)+2OH^-(a)\longrightarrow PbO(s)+2H_2O+2e^-$$

对应的电极为：$OH^-(a_1)|PbO(s)|Pb(s)$

总反应中 HgO 被还原为 Hg，与失去氧，因反应在碱性条件下进行，则氧应由 H_2O 接受，故还原电极反应为：$HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a)$

对应的电极为：$OH^-(a)|HgO(s)|Hg(l)$

由于两电极均对 OH^- 可逆，故可共用同一碱液，所以，要求设计的电池为：



$$Pb(s)|PbO(s)|OH^-(a)|HgO(s)|Hg(l)$$

(3) 题中所给的反应是 Cu^{2+} 和 NH_3 的络合反应，有关的零价物质是 Cu，反应前后加上零价 Cu 后，反应式为：$Cu+Cu^{2+}+4NH_3=Cu(NH_3)_4^{2+}+Cu$

氧化电极反应为：$Cu+4NH_3\longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}+2e^-$

对应的电极为：$Cu(NH_3)_4^{2+}|Cu$

还原电极反应为：$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$

对应的电极为：$Cu^{2+}|Cu$

所以题给反应对应的电池为：$Cu|Cu(NH_3)_4^{2+}\|Cu^{2+}|Cu$

(4) 题给反应前后加上零价 Ag，反应式变为：



$$Ag+Ag^++Cl^-=AgCl(s)+Ag$$

由反应式可知，氧化电极反应为：



$$Ag+Cl^-\longrightarrow AgCl(s)+e^-$$

对应的电极为：$Cl^-|AgCl(s)|Ag(s)$

还原电极反应为：$Ag^++e^-\longrightarrow Ag(s)$

对应的电极为：$Ag^+|Ag(s)$

所以题给反应的对应电池为：$Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-\|Ag^+|Ag(s)$

例 15. 已知电池：$Ag|AgAc(s)|Cu(Ac)_2(0.1mol\cdot kg^{-1})|Cu$ 的电势 $E(298.15K)=-0.372V$，$E(308.15K)=-0.374V$，且电池电动势的温度系数与温度无关。25℃，$E^\ominus(Ag^+/Ag)=0.7994V$，$E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)=0.345V$

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 求 25℃时、1F 电量通过电池时的 Δ_rS_m、Δ_rH_m 和 Δ_rG_m

(3) 求 25℃时 AgAc 的溶度积 K_{sp}

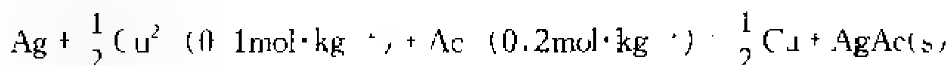
分析：(1) 参照例 6 分析写出电极反应与电池反应。(2) 恒温恒压电池反应的 $\Delta_rG_m=-zFE$ 是沟通电化学与热力学的桥梁，由电动势 E 及 E 与 T 的关系可求出电池反应的 Δ_rH_m、Δ_rS_m。(3) 求 AgAc 的 K_{sp} 即是求反应 $AgAc=Ag^++Ac^-$ 的标准平衡常数 $K_a^\ominus$，根据 $E^\ominus=\frac{RT}{zF}\ln K_a^\ominus$，要求 $K_a^\ominus$ 必须知 $E^\ominus$，所以要把上述反应设计成电池，求出电池的标准电动势 $E^\ominus$。设计的电池为 $Ag|Ag^+\|Ac^-|AgAc(s)|Ag$；该电池的标准电动势 $E^\ominus=E^\ominus$

$Ac^-|AgAc(s)|Ag)$。$E^{\ominus}(Ag^+|Ag)$，$E^{\ominus}(Ag^+|Ag)$已知，$E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag)$未知，要求$E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag)$，可通过已知电池 $Ag|AgAc(s)|Cu(Ac)_2(0.1mol\cdot kg^{-1})|Cu$ 的能斯特方程求出该电池的$E^{\ominus}$，$E^{\ominus}=E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)-E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag)$，$E^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)$已知，$E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag)$可求。

解：(1) 阳极反应：$Ag + Ac^-(0.2mol\cdot kg^{-1}) \rightarrow AgAc(s) + e^-$

阴极反应：$\frac{1}{2}Cu^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}Cu$

电池反应：



$$Ag + \frac{1}{2}Cu^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1}) + Ac^-(0.2mol\cdot kg^{-1}) = \frac{1}{2}Cu + AgAc(s)$$

(2) $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (0.374V - 0.372V)/(308.15K-298.15K) = 2\times10^{-4}V\cdot K^{-1}$

$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times10^{-4}V\cdot K^{-1}\times96500C\cdot mol^{-1} = 19.31J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m = -zFE = -0.372V\times96500C\cdot mol^{-1} = -35.898kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -35898J\cdot mol^{-1} + 298.15K\times(-19.31)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$= -30.1437\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3) $Ag + \frac{1}{2}Cu^{2+}(0.1mol\cdot kg^{-1}) + Ac^-(0.2mol\cdot kg^{-1}) = \frac{1}{2}Cu + AgAc(s)$ 电池反应的能斯特方程为：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln 1/[a^{\frac{1}{2}}(Cu^{2+})a(Ac^-)]$$

$$E^{\ominus} = E + \frac{RT}{F}\ln 1/[a(Cu^{2+})^{\frac{1}{2}}a(Ac^-)]$$

$$= 0.372 + 0.05916\ln[1/(0.1^{\frac{1}{2}}\times0.2)]$$

$$= 0.3011V$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag)$$

$$E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag) = E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus}$$

$$= 0.345V - (-0.3011)V$$

$$= 0.6461V$$

电池 $Ag|Ag^+||Ac^-|AgAc(s)|Ag$ 的电池反应为：



$$AgAc(s) \rightarrow Ag + Ac^-$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Ac^-|AgAc(s)|Ag) - E^{\ominus}(Ag^+|Ag^+) = \frac{RT}{F}\ln K_{sp}$$

即：$0.6461 - 0.7994V = 0.05915\ln K_{sp}$

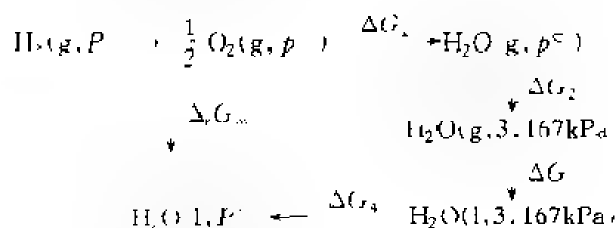
$K_{sp} = 2.56\times10^{-3}$

例 16. 已知298 K时，$2H_2O = 2H_2(g) + 2O_2(g)$的$K^{\ominus} = 9.7\times10^{-81}$，水的蒸气压为3.167kPa，试求298K时，电池 $Pt|H_2(P^{\ominus})|H_2SO_4(0.01mol\cdot kg^{-1})|O_2(P^{\ominus})|Pt$ 的标准电动势。

分析：写出电池反应并与已知反应相关联，找出电池反应与已知反应的关系，利用ΔG具有加合性用已知反应的标准吉布斯函数变$\Delta G^{\ominus}$求出电池反应的标准吉布斯函数变$\Delta_r G_m^{\ominus}$。

根据 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与 $E^{\ominus}$ 的关系，可求出 $E^{\ominus}$。

解：电池反应为 $H_2(g,p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(g,p^{\ominus})=H_2O(l)$，为求该电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，可设计下面的过程：



$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$\Delta G_1 = RT\ln(9.7\times10^{-81})^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta G_2 = RT\ln(3.167/101.3)$$

$$\Delta G_3 = 0$$

$$\Delta G_4 = 0$$

$$\Delta_r G_m = \frac{1}{2}RT\ln(9.7\times10^{-81})^{\frac{1}{2}} + RT\ln(3.167/101.3) = -zFE^{\ominus}$$

$$z=2 \qquad F=96500\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E^{\ominus}=1.229\ \text{V}$$

例 17. 已知下列数据：

电　　极	$E^{\ominus}(298K)/V$	$(dE^{\ominus}/dT)/V\cdot K^{-1}$
$Cu^++e^-\longrightarrow Cu$	0.52	-0.002
$Cu(NH_3)_2^++e^-\longrightarrow Cu+2NH_3$	-0.11	-0.003
$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$	0.35	0.0035

（1）计算反应 $Cu+Cu^{2+}\longrightarrow 2Cu^+$ 在 25℃ 时的标准平衡常数。

（2）计算过量 Cu 加入到浓度 $1mol\cdot dm^{-3}Cu^{2+}$ 溶液中，Cu^+ 的平衡浓度。

（3）计算反应 $2NH_3+Cu^+\longrightarrow Cu(NH_3)_2^+$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

分析：（1）因为 $E^{\ominus}=(RT/zF)\ln K^{\ominus}$，若知标准电动势 $E^{\ominus}$，可求标准平衡常数 $K^{\ominus}$，所以需将反应设计成电池即可知电池反应的 $E^{\ominus}$；（2）平衡常数 $K^{\ominus}$ 已知，则平衡组成可求；（3）将已给反应设计成电池，可求得该电池的 $E^{\ominus}$，知 $E^{\ominus}$ 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，各热力学函数变可求。

解：（1）电池 $Cu|Cu^+\|Cu^{2+}|Cu$ 的电池反应为：$Cu+Cu^{2+}\longrightarrow 2Cu^+$

$$E^{\ominus}=(RT/zF)\ln K^{\ominus}=E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)-E^{\ominus}(Cu^+/Cu)$$

$$\frac{1}{2}\times0.05916\lg K^{\ominus}=0.35-0.52$$

$$K^{\ominus}=1.8\times10^{-6}$$

（2）设平衡时，Cu^+ 的浓度为 x，则：　　$Cu+Cu^{2+}\longrightarrow 2Cu^+$

$$1-\frac{x}{2} \qquad\qquad x$$

$$K = [c(Cu^+)/c^\ominus]^2/[c(Cu^{2+})/c^\ominus] = (x/c^\ominus)^2/[(1mol\cdot dm^{-3} - x/2)/c^\ominus] = 1.8\times10^{-6}$$

$$x = 1.3\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$$

(3) 电池 Cu | $Cu(NH_3)_2^+$ ‖ Cu^+ | Cu 的电池反应为：



$$Cu^+ + 2NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_2^+$$

$$E^\ominus = E^\ominus(Cu^+/Cu) - E^\ominus(Cu(NH_3)_2^+/Cu)$$

$$= 0.52V + 0.11V = 0.63V$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -1\times96500C\cdot mol^{-1}\times0.63V = -60.795\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E^\ominus(Cu^+/Cu)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial E^\ominus(Cu(NH_3)_2^+/Cu)}{\partial T}\right)_p$$

$$= (0.002 - 0.003)V\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 1\times96500C\cdot mol^{-1}\times(0.002-0.003)V\cdot K^{-1}$$

$$= -96.51\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m^\ominus + T\Delta_r S_m = -60795\ J\cdot mol^{-1} + 298.15K\times(-96.51)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$= -89.566kJ\cdot mol^{-1}$$

例 18. 已知电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | KOH($0.1mol\cdot dm^{-3}$) | HgO(s) | Hg(l) 在 298K 时的电动势是 0.926V。试问从热力学角度看，在 298K 及 $p^\ominus$ 压力下，汞能否被空气中的水蒸气转化为氧化汞和氢？设空气中水蒸气和氢的摩尔分数分别为 1.1% 和 0.01%，又 298K 及 $p^\ominus$ 压力下 $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ 的 $\Delta G_m^\ominus = 8598$ J

分析：恒温恒压条件下，用 ΔG_m >、=、< 0 来判断反应进行的方向性，$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT\ln J_p$，待求反应的 $\Delta G_m^\ominus$ 可用已知电池反应的 $\Delta G_{m_1}^\ominus$ 和已知过程 $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ 的 $\Delta G_{m_2}^\ominus$ 求得，电池反应的 $\Delta G_m^\ominus = -zFE^\ominus$，所以知道电池反应的 $E^\ominus$ 可求得电池反应的 $\Delta G_m^\ominus$，所以需要找出待求化学反应与已知电池的电池反应和已知过程 $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ 之间的关系，则 $\Delta G_m^\ominus$ 值可求。将各有关数据代入化学反应的等温方程式，ΔG_m 值可求。

解： 阳极反应：$H_2(g, p^\ominus) + 2OH^-(0.1mol\cdot dm^{-3}) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e$

阴极反应：$HgO(s) + H_2O + 2e \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-$

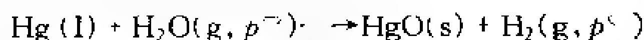
电池反应：$HgO(s) + H_2(g, p^\ominus) \longrightarrow H_2O(l) + Hg(l)$ (1)

$$\Delta G_{m_1}^\ominus = -zFE^\ominus = -2\times96500\times0.926 = -178.7\ kJ\cdot mol^{-1}$$

又已知 298K 及 $p^\ominus$ 下，$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$ (2)

$$\Delta G_{m_2}^\ominus = 8.5989\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(1) + (2) 的逆反应即为所求反应的标准态。



$$Hg(l) + H_2O(g, p^\ominus) \longrightarrow HgO(s) + H_2(g, p^\ominus)$$

$$\Delta G_m^\ominus = -(\Delta G_{m_1}^\ominus + \Delta G_{m_2}^\ominus) = 170.1\ kJ\cdot mol^{-1}$$



$$Hg(l) + H_2O(g, 1.1\times10^{-2}p^\ominus) \longrightarrow HgO(s) + H_2(g, 10^{-4}p^\ominus)$$

该反应的 ΔG_m 为：$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT\ln(p(H_2)/p^\ominus)/(p(H_2O)/p^\ominus)$

$$= 170.1\times10^3J + 8.314\times298\ln(10^{-4}/1.1\times10^{-2})$$

$$= 158.5\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$$

$\Delta G_m > 0$，说明在 298K 及 $p^{\ominus}$ 下，汞不能被空气中的水转化为氧化汞和氢气

例 19. 对于下列电池：Pt｜Cl_2(g，$p^{\ominus}$)｜HCl(0.1mol·dm^{-3})｜AgCl(s)｜Ag(s)，已知AgCl(s)在 298K 时的标准摩尔生成焓是 -127.03kJ·mol^{-1}，Ag(s)、AgCl(s)、Cl_2(g)在 298K 时的标准摩尔熵分别是 42.702、96.106 和 222.95J·K^{-1}·mol^{-1}，试计算在 298K 时：(1) 电池电动势；(2) 电池可逆操作时分解 1mol AgCl (s) 的热效应；(3) 电池电动势的温度系数；(4) AgCl (s) 的分解压力。

分析：(1) 写出电极反应与电池反应，根据已知的基础热数据求出电池反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，因为恒温条件下，$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$，所以利用 $\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$ 可求出 $\Delta_r G_m^{\ominus}$；$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$，可求出 $E^{\ominus}$；(2)、(3) 已知 $\Delta_r S_m^{\ominus}$，利用 $Q_r = T\Delta_r S_m^{\ominus}$，$\Delta_r S_m^{\ominus} = zF(\partial E^{\ominus}/\partial T)_p$，可求出 Q_r、$(\partial E^{\ominus}/\partial T)_p$；(4) AgCl(s)的分解压力即为 AgCl(s)分解时 Cl_2 的平衡压力，根据 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_p^{\ominus}$ 可求得。

解：(1) 阳极反应：$Cl^-(0.1mol\cdot dm^{-3}) \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) + e^-$

阴极反应：$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-(0.1mol\cdot dm^{-3})$

电池反应：$AgCl(s) \longrightarrow Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})$

电池反应的标准摩尔焓，摩尔熵和摩尔吉布斯函数的改变分别为：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}[Ag(s)] + \frac{1}{2}\Delta_f H_m^{\ominus}[Cl_2(g)] - \Delta_f H_m^{\ominus}[AgCl(s)]$$
$$= 0 + 0 - (-127.03\ kJ\cdot mol^{-1})$$
$$= 127.03\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}[Ag(s)] + \frac{1}{2}S_m^{\ominus}[Cl_2(g)] - S_m^{\ominus}[AgCl(s)]$$
$$= [42.702 + \frac{1}{2}\times 222.95 - 96.106]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$= 58.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$$
$$= 127.03\ kJ\cdot mol^{-1} - 298K\times 58.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$
$$= 109.72\ kJ\cdot mol^{-1}$$

因为Cl_2(g)的压力为 $p^{\ominus}$，故所求电池的电动势就是其标准电动势：

$$E^{\ominus} = -\Delta_r G_m^{\ominus}/(zF) = -109.72\ kJ\cdot mol^{-1}/(1\times 96500c\cdot mol^{-1})$$
$$= -1.137V$$

(2) 电池可逆操作分解 1mol AgCl (s) 的热效应为：

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 298K\times 58.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = 17.30\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(3) $(\partial E^{\ominus}/\partial T)_p = \Delta_r S_m^{\ominus}/(zF) = 58.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}/(1\times 96500c\cdot mol^{-1})$
$$= 6.018\times 10^{-4}V\cdot K^{-1}$$

(4) 令$p(Cl_2)$为下列 AgCl(s)分解反应的 Cl_2(g)的平衡压力，也就是 AgCl(s)的分解压力。



$$K_r = [p(Cl_2)/p^{\ominus}]^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore \quad \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K^{\ominus} = -RT\ln[p(Cl_2)/p^{\ominus}]^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2}RT\ln[p(Cl_2)/p^{\ominus}]$$

$$\ln[p(Cl_2)/p^{\ominus}] = -2\Delta_r G_m^{\ominus}/(RT)$$
$$= -2\times 109.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.3145\ \text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\ \text{K})$$
$$= -88.57$$

$$p(Cl_2) = 2.92\times 10^{-38}\times 1.01325\times 10^{5}\text{Pa}$$
$$= 2.96\times 10^{-33}\text{Pa}$$

例 20. 某溶液中含0.01 mol kg^{-1} $CdSO_4$，0.01mol kg^{-1} $ZnSO_4$ 和 0.5mol kg^{-1} H_2SO_4。把该溶液放在 Pt 电极之间，用低电流密度进行电解，同时均匀地搅拌。试问：（1）哪一种金属将首先沉积在阴极上？（2）当另一种金属开始沉积时，溶液中先前析出的哪一种金属所剩浓度为多少？（已知 298K 时，$E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) = -0.7628$V，$E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd) = -0.4029$V）

分析：（1）由于用低电流密度电解，又均匀搅拌，所以可不考虑极化作用，不考虑超电势，故可分别求出两种金属开始析出时的平衡电势，根据“在阴极上，还原电势越大，氧化态越先析出”的原则，可判断析出顺序；（2）当第二种金属开始析出时，两种金属的平衡电极电势相等，可求出先析出金属离子的浓度。

解： $\quad Cd^{2+} + 2e \longrightarrow Cd \qquad Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$

$$E(Cd^{2+}/Cd) = E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd) + (RT/zF)\ln(a(Cd^{2+}))$$
$$= E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd) + (RT/zF)\ln(\gamma(Cd^{2+})\cdot b(Cd^{2+})/b^{\ominus})$$
$$E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + (RT/zF)\ln(\gamma(Zn^{2+})\cdot b(Zn^{2+})/b^{\ominus})$$

因为 Cd^{2+}、Zn^{2+} 均为二价离子，且存在于同一溶液中，溶液离子强度相同。

所以，$\gamma(Cd^{2+}) = \gamma(Zn^{2+})$，且 $b(Cd^{2+}) = b(Zn^{2+})$，$E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd) > E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)$

所以，$E(Cd^{2+}/Cd) > E(Zn^{2+}/Zn)$ $\qquad$ 金属 Cd 首先沉积在阴极上。

（2）当金属 Zn 开始析出时：

$$E(Cd^{2+}/Cd) = E(Zn^{2+}/Zn)$$
$$E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd) + (RT/zF)\ln(\gamma(Cd^{2+})\cdot b(Cd^{2+})/b^{\ominus})$$
$$= E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + (RT/zF)\ln(\gamma(Zn^{2+})\cdot b(Zn^{2+})/b^{\ominus})$$
$$\ln(b(Cd^{2+})/b(Zn^{2+})) = (zF/RT)\cdot[E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) - E^{\ominus}(Cd^{2+}/Cd)]$$
$$\ln(b(Cd^{2+})/0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = [(2\times 96500\text{c}\cdot\text{mol}^{-1})/(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\times 298.2\text{K})]\times(-0.7628+0.4029) = -28.017$$
$$b(Cd^{2+}) = 6.79\times 10^{-15}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

例 21. 已知反应 $H_2(p^{\ominus}) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$ 在 298K 时的恒容热效应 $Q_v = -252.79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，将该反应设计成可逆电池，测得其电动势的温度系数为 -5.044×10^{-4} $\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$，试根据所给数据计算电极 $OH^{-}|Ag_2O(s)|Ag(s)$ 的标准电极电势。已知 298K 时的 $K_w = 1\times 10^{-14}$。

解： $\qquad$ 电池反应：$H_2(p^{\ominus}) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$

阳极反应：$H_2(p^\ominus)+2OH^- = 2H_2O(l)+2e^-$

阴极反应：$Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^- = 2Ag(s)+2OH^-$

根据电池反应所设计的电池为 $Pt|H_2(p^\ominus)|OH^-|Ag_2O(s)|Ag(s)$

$$\Delta_r H_m = Q_p = Q_V + \sum_B \nu_B RT = Q_V - RT$$

$$= -252.79\ kJ\cdot mol^{-1} - 8.314\times 298\times 10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$= -255.26\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2\times 96500\ C\cdot mol^{-1}\times(-5.044\times 10^{-4}\ V\cdot K^{-1})$$

$$= -97.35\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = -226.25\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E = -\Delta_r G_m/(zF) = 226250\ J\cdot mol^{-1}/(2\times 96500)\ C\cdot mol^{-1}$$

$$= 1.1723\ V$$

即：
$$E^\ominus = E = E^\ominus(OH^-|Ag_2O|Ag) - E^\ominus(OH^-|H_2|H_2O)$$

$$= 1.1723\ V$$

为求 $E^\ominus(OH^-|H_2|H_2O)$，根据已知 K_w 设计如下电池：



$$Pt|H_2(p^\ominus)|H^+(a(H^+))\,|\,OH^-(a(OH^-))|H_2(p^\ominus)|Pt$$

电池反应为：
$$H_2O = H^+(a(H^+)) + OH^-(a(OH^-))$$

$$E^\ominus = E^\ominus(OH^-(a(OH^-))|H_2(p^\ominus)|H_2O) - 0$$

$$= (RT\ln K_w)/F$$

$$= (8.314\times 298\times \ln 10^{-14})/96500$$

$$= -0.8276V$$

所以，$E^\ominus(OH^-|Ag_2O|Ag) = 1.1723V + (-0.8276V) = 0.3446V$

7.4 习　　题

1. 以下说法对吗？为什么？

(1) 电解质溶液中各离子的迁移数之和为 1。

(2) 在一定温度下稀释电解质溶液，摩尔电导率 Λ_m 肯定会增大，而电导率 κ 值变化则不一定。

(3) 无限稀电解质溶液的摩尔电导率可以看成是正、负离子无限稀摩尔电导率之和，这一规律只适用于强电解质。

(4) 一定温度下，给定离子 B 在一定溶剂的无限稀释的溶液中的摩尔电导率 Λ_B^∞ 和电迁移率 u_B^∞ 都是常数。

(5) 对电离度公式 $\alpha = \Lambda_m/\Lambda_m^\infty$：　　(a) 强电解质 $\alpha = 1$，所以 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$。

(b) 此式适用于强电解质的极稀溶液。

(6) 有人说电导率就是体积为 $1m^3$ 的电解质溶液的电导，这个定义严格吗？

(7) 对于 $BaCl_2$ 溶液，以下等式成立：

(a) $a = \gamma b$；　(b) $a = a_+ a_-$；　(c) $\gamma_\pm = \gamma_+ \gamma_-^2$；

(d) $b = b_+ b_-$；　(e) $b_\pm^3 = b_+ b_-^2$；　(f) $b_\pm = 4b^3$。

(8) 电极反应是可逆反应的电极不一定能选作参考电极。

(9) 可逆电池中的化学反应都是在等温、等压下进行的，因此 $\Delta G = 0$

(10) 电池 $Zn|ZnCl_2(aq)|AgCl(s)|Ag$，在25℃，$p^{\ominus}$ 下可逆放电2F时放热23.12 kJ，则该电池反应 $Zn + 2AgCl(s) \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298K) = -23.12\ kJ\cdot mol^{-1}$

(11) 对于电极 $Cl^-|Cl_2(p)|Pt$，其还原电极电势为

$$E(Cl^-|Cl_2) = E^{\ominus}(Cl^-|Cl_2) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{p(Cl_2)/p^{\ominus}}{a^2(Cl^-)}$$

(12) 若某电极的电极电势 $E_{电极}$ 恰等于该温度下它的标准电极电势 $E^{\ominus}_{电极}$，则此电极必为标准电极，对吗？组成标准电极的物质是否都处于标准状态

(13) 在有液体接界电势的浓差电池中，当电池放电时，在液体接界处，离子总是从高浓度向低浓度扩散。

(14) 对于电池 $Zn|ZnSO_4(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag$，其中的盐桥可以用饱和KCl溶液。

(15) 电解时在电极上首先反应的离子总是承担了大部分的电量迁移任务。

2. 选择题

(1) 已知Cu的原子量为63.54，用0.5法拉第电量可以从 $CuSO_4$ 溶液中沉淀出多少克Cu？

a. 16g　　b. 32g　　c. 64g　　d. 127g

(2) 在一定温度下，1-1价强电解质稀溶液的摩尔电导率 Λ_m 的数值反映了什么因素？

a. 浓度大小　　b. 所含离子的电荷数

c. 离子迁移率的大小　　d. a和c　　e. a、b和c

(3) 对于给定离子B，应当满足下列条件中的哪几个：①强电解质　②无限稀溶液　③一定温度下　④一定溶剂中　⑤一定的共存离子，离子的摩尔电导率 $\Lambda_{m,B}$ 和离子电迁移率 u_B 才为常数。

a. ①②③④　　b. ①②③④⑤　　c. ②③④　　d. ②③④⑤

(4) 科尔劳施定律 $\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty}(1 - \beta\sqrt{c})$ 适用于：

a. 弱电解质　　b. 强电解质

c. 无限稀溶液　　d. 强电解质的稀释溶液

(5) 25℃时，浓度都是 $0.002 mol\cdot kg^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液［平均活度系数为 $\gamma_{\pm}(1)$］和 $CaSO_4$ 溶液［其平均活度系数为 $\gamma_{\pm}(2)$］，它们两者平均活度系数的关系为：

a. $\gamma_{\pm}(1) > \gamma_{\pm}(2)$　　b. $\gamma_{\pm}(1) = \gamma_{\pm}(2)$

c. $\gamma_{\pm}(1) < \gamma_{\pm}(2)$　　d. 两者无法比较

(6) 下列溶液中KCl的离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 最大的是：

a. $0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ KCl溶液

b. $0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ KCl、$0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ NaCl溶液中

c. $0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ KCl、$0.01\ mol\cdot kg^{-1}$ $BaCl_2$ 溶液中

(7) 电池在恒温恒压下可逆放电时，与环境交换的热等于

a. 零　　b. ΔH　　c. $T\Delta S$　　d. $-zFE$

(8) 用电动势法测定溶液pH时常使用醌氢醌电极，下面对该电极的说明中哪一条是不正确的。

a. 醌氢醌在水中溶解度小，易建立平衡。

b. 醌氢醌电极是氧化还原电极。

c. 该电极操作方便，精确度高　　　d. 该电极可在 pH＝0～14 的范围内使用。

(9) 有一自发原电池，已知其温度系数为负值，则该电池反应的 ΔH

a. $\Delta H>0$　　b. $\Delta H=0$　　c. $\Delta H<0$　　d. 无法判断

(10) 电池在恒温、恒压下可逆放电 2F 与以一定的电压放电 2F 相比不同的有：

a. 对环境作的电功 W　　　b. 电池反应的 $\Delta_r G_m$

c. 与环境交换的热 Q　　　d. 电池反应的 $\Delta_r H_m$

(11) 25℃时，要使电池 $Na(Hg)(a_1)|Na^+(aq)|Na(Hg)(a_2)$ 成为自发电池，则必须让两个活度的关系为：

a. $a_1<a_2$　　b. $a_1=a_2$　　c. $a_1>a_2$　　d. a_1 与 a_2 可任意取值

(12) $Ti^+ + e^- \longrightarrow Ti$　　　$E_1^\ominus=0.34V$

$Ti^{3+} + 3e^- \longrightarrow Ti$　　　$E_2^\ominus=0.72V$

$Ti^{3+} + 2e^- \longrightarrow Ti^+$　　　的 $E_3^\ominus$ 是：

a. $(0.72\times 3+0.34)$ V　　　b. $(0.72\times 3/2+0.17)$ V

c. $(0.72+0.34)$ V

(13) 下列电池中，电池电动势 E 与 Cl^- 浓度无关的是：

a. $Zn|ZnCl_2(aq)|AgCl|Ag$

b. $Zn|ZnCl_2(aq)\|KCl(aq)|Cl_2(p)|Pt$

c. $Ag|AgCl(s)|KCl(aq)|Cl_2(p)|Pt$

d. $Hg|Hg_2Cl_2(s)|KCl(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag$

(14) 下列电池中能测定 AgCl 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的是：

a. $Ag|AgCl(s)|KCl(aq)|Cl_2(p^\ominus)|Pt$

b. $Ag|Ag^+\|Cl^-|Cl_2|Pt$

c. $Ag|Ag^+\|Cl^-|AgCl(s)|Ag$

3. 填空

(1) 在 $Pt|Cu^{2+}$、Cu^+ 电极上的反应为：$Cu^{2+}+e^-\longrightarrow Cu^+$，当有 1F 的电量通过电池时，发生反应的量为：________。

(2) 在无限稀的电解质溶液中，正离子的电迁移率、摩尔电导率以及法拉第常数之间的关系是________。

(3) 已知 $\Lambda_m^\infty(Na^+)=50.11\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(OH^-)=198.0\times 10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，在无限稀的 NaOH 溶液中，$t^\infty(Na^+)=$______，$t^\infty(OH^-)=$________。

(4) 质量摩尔浓度为 b 的 H_2SO_4 水溶液，H_2SO_4 的 $a_\pm$ 与 $\gamma_\pm$ 和 b 之间的定量关系式为：________。

(5) 在 25℃ 时，反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$ 所对应电池的标准电动势 $E_1^\ominus=1.229V$，反应 $2H_2O(l)=2H_2(g)+O_2(g)$ 所对应电池的标准电动势 $E_2^\ominus$ 则应为______。

(6) 已知 $Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu$　　　$E_1^\ominus=0.337V$

$Cu^++e^-\longrightarrow Cu$　　　$E_2^0=0.521V$

则：$Cu^{2+}+e^-\longrightarrow Cu^+$　　　的 $E_3^0=$________

(7) 反应 $2AgCl(s) + 2Hg(l) = 2Ag(s) + Hg_2Cl_2(s)$ 可设计成下列原电池________。其电极反应为：阳极反应________，阴极反应________。

(8) 电池不可逆放电时，电流密度增加，阳极电位变得更________，阴极电位变得更________，电池不可逆充电时，电流密度增加，阳极电位变得更________，阴极电位变得更________。

(以下各题填 >、= 或 <

(9) 某原电池的可逆电池电动势为 E_r，若该原电池以一定的电流放电，两极电位差为 E，则 E ______ E_r。

(10) 电池 $Pt|X_2(g,p^{\ominus})|X^-(a_1)||X^-(a_2)|X_2(g,p^{\ominus})|Pt$ 的电动势 $E>0$，则 a_1 ______ a_2。

4. 298.2 K，将某电导池充以 $0.1000\ mol\cdot dm^{-3}$ KCl 溶液，测得其电阻为 23.78Ω，若改充以 $0.002414\ mol\cdot dm^{-3}$ 的 HAc 溶液，则电阻为 3942Ω，试计算该 HAc 溶液的电离度 α 及其电离常数 K_c（已知 298.2K 时，$0.01\ mol\cdot dm^{-3}$ KCl 溶液的电导率 $\kappa = 1.289 S\cdot m^{-1}$，$\Lambda_{m,\infty}(HAc) = 0.03907\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$）。

5. 测得298.2 K 时，饱和 AgCl 溶液的电导率为 $3.410\times10^{-4} S\cdot m^{-1}$，所用水的电导率为 $1.600\times10^{-4}\ S\cdot m^{-1}$，试求 AgCl 在该温度下的溶解度及溶度积（已知 298.2K 时，$\Lambda_{m,\infty}(Ag^+) = 0.006192 S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_{m,\infty}(Cl^-) = 0.007634\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$）。

6. NaCl 稀溶液中 $t(Na^+) = 0.4$，$\Lambda_m(Cl^-) = 75\times10^{-4} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，用同一电导池测得下列溶液的电阻，$0.1 mol\cdot dm^{-3}$ KCl 溶液的电阻为 4490Ω，而 $0.2 mol\cdot dm^{-3}$ NaCl 溶液的电阻为 2640Ω。设 Λ_m 与浓度无关，计算 KCl 溶液的 Λ_m。

7. 298 K 时，试求 $0.0433 mol\cdot kg^{-1}$ 的 KCl 与 $0.0122 mol\cdot kg^{-1}$ 的 $K_4Fe(CN)_6$ 的混合水溶液中离子强度及混合溶液中 KCl 的平均活度系数。

8. $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$ NaOH 溶液的电导率为 $2.21 S\cdot m^{-1}$，若加入等体积的 $0.1 mol\cdot dm^{-3}$ HCl 溶液，则电导率变为 $0.56 S\cdot m^{-1}$，在上述溶液中再加入等体积（第一次加入 HCl 溶液的体积）的 HCl 溶液，则电导率变为 $1.7 S\cdot m^{-1}$，计算（1）NaOH 的摩尔电导率；（2）NaCl 的摩尔电导率；（3）HCl 的摩尔电导率；（4）$H^+ + OH^-$ 的摩尔电导率。

9. 25℃时纯水中溶解了 CO_2，达平衡时，水中 CO_2 的浓度即 H_2CO_3 的浓度为 c_0，若 $c_0 = 1.695\times10^{-5} mol\cdot dm^{-3}$，只考虑 H_2CO_3 的一级电离，且忽略水的电导率，试粗略估算此水溶液的电导率。（已知 25℃时 H_2CO_3 的一级电离常数 $K = 4.27\times10^{-7}$，$\Lambda_m^{\infty}(H^+) = 349.8\times10^{-4} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(HCO_3^-) = 44.5\times10^{-4} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$）。

10. 已知298 K 时，$BaSO_4$ 在水中的溶解度为 $0.957\times10^{-5} mol\cdot kg^{-1}$，试用德拜-尤格尔理论，求 $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ 的 $\Delta G^{\ominus}$。

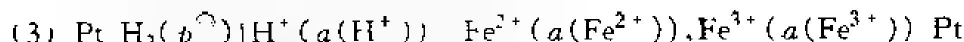
11. 对下列可逆电池



(1) $Ag(s)|Ag^+(a(Ag^+))||Zn^{2+}(a(Zn^{2+}))|Zn(s)$



(2) $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(a)|AgCl(s)|Ag(s)$



(3) $Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a(H^+))||Fe^{2+}(a(Fe^{2+})),Fe^{3+}(a(Fe^{3+}))|Pt$



(4) $Ag(s)|AgCl(s)|HCl(a)|H_2(p^{\ominus})|Pt$

a. 指明两电极所属类型，并写出电极反应及电池反应；

b. 自查 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 数据，计算 298.2K 时电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$E^{\ominus}$，判断反应的自发倾向

（说明正向还是逆向反应是自发的）。

12. 写出下列各电池的电极反应及电池反应


(a) Pt, $H_2(p^{\ominus})$|HCl(a = 0.1)|$Cl_2(p^{\ominus})$, Pt


(b) Ag(s)|AgCl(s)|HCl($a_{\pm}$ = 0.1)|$Cl_2(p^{\ominus})$, Pt


(c) Pt, $H_2(p^{\ominus})$|NaOH($a_{\pm}$ = 0.05)|HgO(s)|Hg(l)


(d) Pb(s)|$PbSO_4$(s)|K_2SO_4($a_{\pm}$ = 0.02)||KCl($a_{\pm}$ = 0.01)|$PbCl_2$(s)|Pb(s)


(e) Pt, $H_2(p^{\ominus})$|HCl(b)||HCl(b')|$H_2(p^{\ominus})$|Pt

13. 分别设计测定下列有关数据的原电池

(1) 水的离子积。

(2) $Ag(CN)_2^-$ 的离解常数 K

(3) AgI 的标准生成吉布斯函数。

(4) 反应 $Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+}$ 的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

(5) $H_2O(l)$的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m$。

(6) 0.1 mol·kg⁻¹ HBr 溶液离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。

(7) 溶液的 pH 值。

14. 在298.2 K 时测得下列各物质的标准摩尔熵如下：

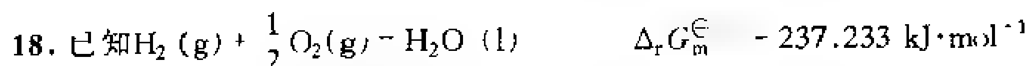
物　质	Ag	AgCl	Hg_2Cl_2	Hg
$S_m^{\ominus}$/J·mol⁻¹·K⁻¹	42.70	96.11	195.80	77.40

若反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) = AgCl(s) + Hg(l)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 7.950 kJ \cdot mol^{-1}$，求电池 Ag(s)|AgCl(s)|KCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)的电动势 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$。

15. 电池 Zn(s)|$ZnCl_2$(0.555 mol·kg⁻¹)|AgCl(s)，Ag(s) 在 298K 时 E = 1.015V，$E^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn) = -0.763V$，$E^{\ominus}(Cl^-|AgCl(s)、Ag) = 0.222V$，试求该电池反应在 298K 时的平衡常数和电池内 $ZnCl_2$ 溶液的活度系数。

16. 298K 时，Ag^+|Ag 和 Cl^-|AgCl(s)|Ag 的标准电极电势分别为 0.7791V 和 0.2224V。试求：(1) AgCl 在水中的饱和溶液浓度；(2) AgCl 在 0.01 mol·kg⁻¹ KNO_3 溶液中的溶解度。

17. 某人在高原地区，压力为 81.33kPa，25℃ 条件下利用电池 Pt|H_2($a(H^+)$)|饱和甘汞电极测得电池电动势，然后用他在 101.3kPa，25℃ 下绘制的 E-pH 标准曲线上查得 pH = 3.749，问溶液的真实 pH 值为多少？


18. 已知 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$　　$\Delta_r G_m^{\ominus} = -237.233 kJ \cdot mol^{-1}$


$H_2O(l) = H^+ + OH^-$　　$\Delta_r G_m^{\ominus} = 79.705 kJ \cdot mol^{-1}$

试求 298K 时电池 Pt|$H_2(p^{\ominus})$|H^+‖OH^-|$O_2(p^{\ominus})$|Pt 的标准电动势。

19. 下列电池 Pt|$H_2(p^{\ominus})$|HCl(0.001 mol·kg⁻¹)|AgCl(s)|Ag……Ag|AgCl(s)|HCl(0.1 mol·kg⁻¹)|$H_2(p^{\ominus})$|Pt 25℃ 时电池电动势为 0.3335V。计算 0.1 mol·kg⁻¹HCl 的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。两电池间虚线表示用导线连结

20. 反应 $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度的关系为：$\Delta_r G_m^{\ominus}/J \cdot mol^{-1} =$

91504 + 1.883 ln (T/K) − 1.05 × 10^{-5} (T/K)^2 − 22.22 (T/K)，25℃时 1.11 mol·dm^{-3} HCl溶液上 HCl 的分压为 5.37 × 10^{-5} kPa。计算电池 Pt｜H_2(101.3kPa)｜HCl(1.11 mol·dm^{-3})｜Cl_2(101.3kPa)｜Pt 在25℃时的电池电动势。

21. 101.3 kPa、18℃时白锡与灰锡处于平衡，且白锡变成灰锡的相变热为 −2037 J·mol^{-1}，白锡与灰锡 C_p 相等。求电池 Sn（白锡）｜$SnCl_2$(aq)｜Sn（灰锡）在 27℃时的电池电动势。

22. 已知25℃时，$E^\ominus$（Fe^{3+}｜Fe^{2+}）= 0.771V，Fe^{3+} 与 EDTA 络合物 Fey^- 的稳定常数为 $10^{25.1}$，Fe^{2+} 与 EDTA 络合物 Fey^{2-} 的稳定常数为 $10^{14.3}$。求 25℃时 $E^\ominus$（Fey^-、Fey^{2-}）。

23. 电池 Zn｜$ZnSO_4$(b = 0.01 mol·kg^{-1}，$\gamma_\pm$ = 0.38)｜$PbSO_4$(s)｜Pb 在 25℃时电池电动势 E = 0.5477V，$E^\ominus$(Zn^{2+}｜Zn) = −0.763V，$PbSO_4$ 的溶度积 K_{sp} = 1.58 × 10^{-8}。试计算：$E^\ominus$(SO_4^{2-}｜$PbSO_4$(s)｜Pb)，$E^\ominus$(Pb^{2+}｜Pb) 以及当 $ZnSO_4$ 的浓度为 0.05 mol·kg^{-1}时 E = 0.5230V，$ZnSO_4$ 的 $\gamma_\pm$ 为多少？

24. 计算下列电池在25℃时电池的电动势



Pt｜H_2($p^\ominus$)｜HCl(0.1 mol·kg^{-1})┆HCl(0.01 mol·kg^{-1})｜H_2($p^\ominus$)｜Pt

"┆"表示允许 H^+ 通过的半透膜。

25. 298 K 时下列这对电池的电动势为 −0.59V，Pt｜H_2($p^\ominus$)｜HCl(0.01 mol·kg^{-1})｜AgCl(s)，Ag……Ag｜AgCl(s)｜KCl(0.01 mol·kg^{-1})，KOH(0.01 mol·kg^{-1})｜H_2($p^\ominus$)｜Pt 两极间虚线表示用导线联结。(1)写出各电池反应及总反应。(2)用浓度代替活度，计算水的离子积 K_w。(3)若对 1-1 型电解质，在离子强度为 0.01 和 0.02 的溶液中，$\gamma_\pm$ 分别为 0.904 和 0.875，求 K_w。

26. 电池 Pt｜H_2($p^\ominus$)｜S‖KCl(0.1 mol·kg^{-1})｜Hg_2Cl_2(s)｜Hg(l) 可用来测 S 的 pH，当 S 代表 pH = 6.86 的磷酸缓冲溶液时，E_1 = 740.9mV；当 S 代表某未知溶液 x 时，E_2 = 609.7mV，求 pHx(设 T = 298.2K)。

27. 试根据标准电极电势数据，计算 298.2K 时电池 Zn｜$ZnSO_4$(aq)‖$CuSO_4$(aq)｜Cu(s) 化学反应的平衡常数。当电能耗尽时，电池中两电解质阳离子的浓度比是多少？

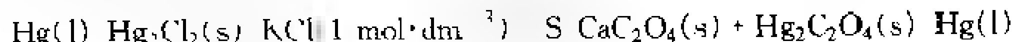
28. (a) 试从 Ag^+｜Ag(s) 和 Fe^{3+}，Fe^{2+}｜Pt 的标准电极电势，计算反应 Ag(s) + Fe^{3+} = Ag^+ + Fe^{2+} 的平衡常数 $K_a^\ominus$。(b) 设实验开始时取过量的 Ag 和 0.100mol·kg^{-1}的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液反应，求平衡时溶液中 Ag^+ 的浓度（设溶液均为理想溶液）。

29. 由电极 Cu^{2+}｜Cu(s) 和 Cu^{2+}，Cu^+｜Pt 的 $E^\ominus$ 值，求电极 Cu^{2+}｜Cu(s) 的 $E^\ominus$ 值，并计算 298.2K 时反应 Cu(s) + Cu^{2+} = $2Cu^+$ 的平衡常数 $K_a^\ominus$。

30. 298.2 K，Cu^{2+} + I^- + e^- → CuI(s) 的标准电极电势 $E_1^\ominus$ = 0.860V；Cu^{2+} + e^- → Cu^+ 的标准电极电势 $E_2^\ominus$ = 0.153V，试求 CuI 的溶度积。

31. 298.2 K 测得电池 Ag(s)｜AgCl(s)｜HCl(aq)｜Cl_2($p^\ominus$)｜Pt 的电动势 E 为 1.137V，在此温度下，$E^\ominus$(Cl^-｜Cl_2) = 1.3595V，$E^\ominus$(Ag^+｜Ag) = 0.7991V，试求 AgCl 的溶度积。

32. 下列电池可用来测定溶液 S 中 Ca^{2+} 浓度：



Hg(l)｜Hg_2Cl_2(s)｜KCl(1 mol·dm^{-3})‖S｜CaC_2O_4(s) + $Hg_2C_2O_4$(s)｜Hg(l)

测定时用加入 $NaNO_3$ 的方法，使各测定液 S 中的离子强度恒定在 0.1mol·kg^{-1}，这样各测定液中 Ca^{2+} 的活度系数 γ(Ca^{2+}) 相等。当 S 代表含有 0.01mol·kg^{-1} $Ca(NO_3)_2$ 的溶液 (1) 时，于 291.2K 测得 E_1 = 0.3243V；当 S 代表另一含钙的溶液 (2) 时，于同一温度测

得 E_2 0.3111V，试求溶液 (2) 中的 Ca^{2+} 的浓度。

33. 298.2 K 时，电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | 稀 H_2SO_4 | $Au_2O_3(s)$ | Au(s) 的电动势 E = 1.362V。(a) 求 298.2K 时 Au_2O_3 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值；(b) 在该温度下 O_2 的逸度 $f(O_2)$ 等于多少才能使 Au_2O_3 与 Au 达平衡 [已知 $\Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l)$ = -237.19 kJ·mol⁻¹]。

34. 在298 K 及 $p^\ominus$ 下，反应 Na(s) ⟶ Na(汞齐，a(Na^+) = 0.3) 能否设计成电池？若能设计成电池，其电动势如何计算？

35. 电池 (甲) $Cl_2(1p^\ominus)$ | HCl(0.01 mol·dm⁻³) | HCl(0.1 mol·dm⁻³) | $Cl_2(0.5p^\ominus)$

电池 (乙) $O_2(1p^\ominus)$ | KOH(1 mol·dm⁻³) | $O_2(0.5p^\ominus)$

电池 (丙) $H_2(1p^\ominus)$ | H_2SO_4(0.1 mol·dm⁻³) | $O_2(0.5p^\ominus)$

(1) 写出电池反应，列出计算电池电动势的公式，如题给数据不够，还需要哪些数据？

(2) 要计算电池反应的 ΔG、ΔS、ΔH 还需要什么数据？在电池中进行的恒压反应热 Q_p 是否等于 ΔH？

36. 已知电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg 的 $E^\ominus$ (298.15K) = 0.9261V，电池 Pt | $H_2(p^\ominus)$ | H_2SO_4(aq) | $O_2(p^\ominus)$ | Pt 的 $E^\ominus$ (298.15K) = 1.229V。HgO 的分解温度为 823K，设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关，求 HgO 在 298.15K 的分解压以及在空气中的分解温度。

37. 设由下列两电极组成原电池



$$Hg(l) | Hg_2Cl_2(s) | Cl^-[a(Cl^-)] \qquad E_1 = 0.262V;$$



$$Pt | Cr^{3+}[a(Cr^{3+})], Cr_2O_7^{2-}[a(Cr_2O_7^{2-})], H^+[a(H^+)] \quad E_2 = 1.33V。$$

试判断电池的正、负极。写出表示放电 2F 电量的反应方程式及电池电动势的 Nernest 方程。

38. 电池反应是 $Pb(s) + Hg_2Cl_2(s) = PbCl_2(s) + 2Hg(l)$，在 298.2K 时，此电池的电动势为 0.5357V，温度升高 1K，电动势增加 1.45×10^{-4}V。

(1) 求 1 mol Pb 溶解时，自此电池最多能得多少功？

(2) 求 298.2K 时反应的 ΔH。

(3) 求 298.2K 时反应的 ΔS。

(4) 问 1 mol Pb 可逆溶解时，电池吸热多少？

39. 在0.5 mol·kg⁻¹ $CuSO_4$ 及 0.01 mol·kg⁻¹ H_2SO_4 的混合液中，使 Cu 镀到 Pt 电极上，若 H_2 在 Cu 上的超电势为 0.23V，问当外压电压增加到有 H_2 在电极上析出时，溶液中所有的 Cu^{2+} 的浓度是多少？

40. 要自某溶液中析出 Zn，直至溶液中 Zn^{2+} 浓度不超过 1.00×10^{-4} mol·kg⁻¹，同时析出 Zn 的过程中不会有 H_2 逸出，问溶液的 pH 值至少为若干？已知在 Zn 阴极上 H_2 开始逸出时的超电势为 0.72V，且认为该超电势与溶液中电解质浓度无关。

7.5 参考答案

1. (1) 对。(2) 对。(3) 错，弱电解质也适用。(4) 对。(5) (a) 错，应用公式 $\alpha = \Lambda_m/\Lambda_m^\infty$ 要满足 $u_+ = u_+^\infty$，$u_- = u_-^\infty$ 的条件。(b) 对。(6) 错。(7) (a) (e) 正确，其余错。(8) 对。(9) 错，$W' \neq 0$，$\Delta G = W'$。(10) 错，过程中 $W' \neq 0$，$\Delta H \neq Q$。(11) 错，电极反应为：$Cl_2 + 2e^- \to 2Cl^-$。(12) 错，由 $E_{电极} = E^\ominus_{电极} - (RT/zF)\ln(a_{还原态}/a_{氧化态})$，若电极上还原反应 $a_{还原态} = a_{氧化态} = 1$，则 $E_{电极} = E^\ominus_{电极}$。(13) 错。电池对外放电时，电池内正离子向正极迁移，负离子向负极迁移。(14) 错，因 Ag^+ 与 Cl^- 反应生成

AgCl沉淀 (15) 错

2. (1) a (2) c (3) c (4) (5) (6) a (7) c (8) d (9) c (10) a (11) c (12) b (13) c (14) a

3. (1) 1mol (2) Λ_m^∞ $\alpha^\infty Z$ F (3) 0.202 0.798 (4) α $4^{\frac{1}{3}}b\gamma$ (5) E_2 1.229V (6) F_3 0.153V (7) 原电池：Pt｜Hg(l)｜$Hg_2Cl_2(s)$｜KCl溶液｜AgCl(s)｜Ag 阳极反应，$2Hg(l)+2Cl^-$ $Hg_2Cl_2(s)+2e$ 阴极反应：$2AgCl(s)+2e$ $2Ag(s)+2Cl^-$ (8) 上 负、上 负 (9) < (10) >

4. 由 $\kappa(HAc)$ $\kappa(KCl)$ K_{cell} $R(HAc)$ $[K_{cell}$ $R(KCl)]$ $R(KCl)$ $R(HAc)$，得 $\kappa(HAc)$ 7.776×10^{-3}S·m^{-1}，则 $\Lambda_m(HAc)$ 3.22×10^{-3}S·m^2·mol^{-1}，α $[\Lambda_m(HAc)/\Lambda_m^\infty(HAc)]$ - 8.244×10^{-3}，K - $[(c/c^\ominus)\cdot\alpha^2]/(1-\alpha)$ 1.788×10^{-5}

5. 由 $\kappa(AgCl)$ κ(溶液) $\kappa(H_2O)$ 1.810×10^{-4}S·m，$\Lambda_m(AgCl)\approx\Lambda_m^\infty(AgCl)$ $\Lambda_m^\infty(Ag^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$ - 0.01383S·m^2·mol^{-1}，则 c $\kappa(AgCl)$ $\Lambda_m(AgCl)$ 0.01309mol·m^{-3}≈1.309×10^{-5}mol·kg^{-1}，K_{sp} $[c(Ag^+)/c^\ominus]\cdot[c(Cl^-)/c^\ominus]$ - 1.713×10^{-10}

6. t 1 t，$\frac{\Lambda_m(Cl^-)}{\Lambda_m(NaCl)}$，$\Lambda_m(NaCl)$ $\frac{\Lambda_m(Cl^-)}{1-t}$ 125×10^{-4} S·m^2·mol^{-1}，$\frac{\Lambda_m(KCl)}{\Lambda_m(NaCl)}$ $\frac{R(NaCl)c(NaCl)}{R(KCl)c(KCl)}$，$\Lambda_m(KCl)$ - $\Lambda_m(NaCl)$ $\frac{R(NaCl)c(NaCl)}{R(KCl)c(KCl)}$，$\Lambda_m(KCl)$ - 147.5×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}

7. $b(K^+)$ - 0.0433mol·kg^{-1} + 0.0122×4mol·kg^{-1} - 0.0921mol·kg^{-1}，$b(Cl^-)$ - 0.0433mol·kg^{-1}，$b[Fe(CN)_6^{4-}]$ 0.0122mol·kg^{-1}，I $\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2$ 0.1653mol·kg^{-1}，对于KCl，z_+ - 1，z_- 1，$\lg\gamma_\pm$ 0.509$(kg\cdot mol^{-1})^{\frac{1}{2}}$ z_+ z_- $\sqrt{I}$ 0.2069，$\gamma_\pm$ 0.621

8. 设摩尔电导率与浓度无关，$\Lambda_m(NaOH)$ $\kappa(NaOH)$ $c(NaOH)$ - 221×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}，$\Lambda_m(NaCl)$ $\kappa(NaCl)$ $c(NaCl)$ 112×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}，$\kappa(HCl)$ κ(溶液) $\kappa(NaCl)$ - κ(溶液) $c(NaCl)\cdot\Lambda_m(NaCl)$ - 1.327 S·m^{-1}，$\Lambda_m(HCl)$ $\kappa(HCl)$ $c(HCl)$ 398×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}，$\Lambda_m(H^+)+\Lambda_m(OH^-)$ - $\Lambda_m(HCl)+\Lambda_m(NaOH)$ $\Lambda_m(NaCl)$ 507×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}

9. H_2CO_3 的一级电离平衡： $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

平衡时的浓度 c_0 $c(H^+)$ $c(H^+)$ $c(H^+)$

K - $c(H^+)^2/(c_0$ $c(H^+))$ - $c(H^+)^2/c_0$，$c(H^+)$ $(Kc_0)^{\frac{1}{2}}$ 2.69×10^{-3}mol·m^{-3}，$\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)$ $\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(HCO_3^-)$ 0.03943S·m^2·mol^{-1}，电导率 κ - $\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)\cdot c(H^+)$ 1.06×10^{-4}S·m^{-1}；K - $[(c/c^\ominus)\cdot\alpha^2]/(1-\alpha)$，$\alpha$ - 0.1537，Λ_m $\alpha\Lambda_m^\infty$ κ/c，κ - $c\cdot\alpha\cdot\Lambda_m^\infty$ - 1.02×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}

10. 题给反应的平衡常数可表示为，$K^\ominus$ $a(Ba^{2+})\cdot a(SO_4^{2-})$ - $a_\pm^2$ $(\gamma_\pm\cdot b/b^\ominus)^2$，b 0.957×$10^{-5}$ mol·kg^{-1}，$\lg\gamma_\pm$ - 0.509$(kg\cdot mol^{-1})^{\frac{1}{2}}$ z_+z_- $\sqrt{I}$ 0.0126，$\gamma_\pm$ 1.03，$K^\ominus$ $(\gamma_\pm\cdot b/b^\ominus)^2$ 9.71×10^{-11}，$\Delta G^\ominus$ - RT ln $K^\ominus$ 5.71×10^4J·mol^{-1}

11. 电池（1）两电极均属第一类电极（金属电极），电极反应为：阳极：$Ag(s)\rightarrow Ag^+(a(Ag^+))+e$，阴极，$\frac{1}{2}Zn^{2+}(a(Zn^{2+}))+e\rightarrow\frac{1}{2}Zn$，电池反应，$Ag(s)+\frac{1}{2}Zn^{2+}(a(Zn^{2+}))$ $Ag^+(a(Ag^+))+\frac{1}{2}Zn(s)$，298.2K 时，$\Delta_r G_m^\ominus$ - $\Delta_f G_m^\ominus(Ag^+)$ $\frac{1}{2}\Delta_f G_m(Zn^{2+})$ 150.72kJ·mol^{-1} > 0，反应逆向自发。E $\Delta_r G_m^\ominus$ (zF) 1.5619V，电池（2）两电极均属第二类电极（难溶盐电极），电极反应为：阳极，$\frac{1}{2}Hg(l)+Cl^-(a(Cl^-))\longrightarrow\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)+e$，阴极：$AgCl(s)+e\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(a(Cl^-))$，电池反应：$AgCl(s)+\frac{1}{2}Hg(l)$ $Ag(s)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)$，298.2K 时，$\Delta_r G_m$ $\frac{1}{2}\Delta_f G_m(Hg_2Cl_2)$ $\Delta_f G_m(AgCl)$ 4.39kJ·mol^{-1} > 0，反应逆向自发。$E^\ominus$ $\Delta_r G_m$ (zF) 0.0455V；电池（3）左电极属第一类电极（氢电极），

右电极属第一类电极（氧化还原电极），电极反应为：阳极 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) \to H^+(a\ H^+) + e$，阴极 $Fe^{3+}(a, Fe^{3+})) + e \to Fe^{2+}(a\ Fe^{2+})$，电池反应：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + Fe^{3+}(a\ Fe^{3+}) = H^+(a(H^+)) + Fe^{2+}(a, F^{2+}))$，298.2K 时，$\Delta_r G_m = \Delta_f G_m(Fe^{2+}) - \Delta_f G_m(Fe^{3+}) = -74.40 kJ \cdot mol^{-1} < 0$，反应正向自发。$E = -\Delta_r G_m/(zF) = 0.7710V$，电池（4）左电极属第二类电极（难溶盐电极），右电极为第一类电极（氢电极），电极反应为：阳极：$Ag(s) + Cl^-(a(Cl^-)) \to AgCl(s) + e$，阴极：$H^+(a\ H^+) + e \to \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$，电池反应：$Ag(s) + H^+(a(H^+)) + Cl^-(a(Cl^-)) = AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$，298.2K 时，$\Delta_r G_m = \Delta_f G_m(AgCl) - \Delta_f G_m(HCl) = 21.48 kJ \cdot mol^{-1} > 0$，反应逆向自发。$E = -\Delta_r G_m/(zF) = -0.2223V$

12. (a) 阳极：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) \to H^+(a\ H^+)) + e$，阴极：$\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) + e \to Cl^-(a(Cl^-))$，电池反应：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) = HCl(a_{\pm} = 0.1)$；(b) 阳极：$Ag + Cl^-(a(Cl^-)) \longrightarrow AgCl(s) + e$，阴极：$\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) + e \to Cl^-(a(Cl^-))$，电池反应：$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus}) = AgCl(s)$；(c) 阳极：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + OH^-(a(OH^-)) \to H_2O(l) + e$，阴极：$\frac{1}{2}HgO(s) + \frac{1}{2}H_2O(l) + e \to \frac{1}{2}Hg(l) + OH^-(a(OH^-))$，电池反应：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}HgO(s) = \frac{1}{2}Hg(l) + \frac{1}{2}H_2O(l)$；(d) 阳极：$\frac{1}{2}Pb(s) + \frac{1}{2}SO_4^{2-}(a(SO_4^{2-})) \longrightarrow \frac{1}{2}PbSO_4(s) + e$，阴极：$\frac{1}{2}PbCl_2(s) + e \to \frac{1}{2}Pb(s) + Cl^-(a(Cl^-))$，电池反应：$\frac{1}{2}PbCl_2(s) + \frac{1}{2}SO_4^{2-}(a(SO_4^{2-})) = \frac{1}{2}PbSO_4(s) + Cl^-(a(Cl^-))$；(e) 阳极：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) \to H^+(b') + e$，阴极：$H^+(b'') + e \to \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$，电池反应：$H^+(b'') = H^+(b')$

13. (1) 电池反应：$H_2O = H^+ + OH^-$，阳极反应：$\frac{1}{2}H_2 \to H^+ + e$，阴极反应：$H_2O + e \to \frac{1}{2}H_2 + OH^-$，原电池为：Pt | H_2 | H^+ ‖ OH^- | H_2 | Pt；(2) 电池反应：$Ag(CN)_2^- = Ag^+ + 2CN^-$，阳极反应：$Ag \to Ag^+ + e$，阴极反应：$Ag(CN)_2^- + e \to Ag + 2CN^-$，原电池为：Ag | Ag^+ ‖ CN^-，$Ag(CN)_2^-$ | Ag；(3) 电池反应：$Ag + \frac{1}{2}I_2 = AgI$，阳极反应：$Ag + I^- \to AgI + e$，阴极反应：$\frac{1}{2}I_2(s) + e \to I^-$，原电池为：Ag | AgI(s) | KI(aq) | I_2(s) | Pt；(4) 电池反应：$Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+}$，阳极反应：$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} \to Hg^{2+} + e$，阴极反应：$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e \to Hg$，原电池为：Pt | Hg^{2+}，Hg_2^{2+} ‖ Hg_2^{2+} | Hg；(5) 电池反应：$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(l)$，阳极反应：$H_2 \to 2H^+ + 2e$，阴极反应：$\frac{1}{2}O_2 + 2e + 2H^+ \to H_2O(l)$，原电池为：Pt | H_2 | H_2SO_4(aq) | O_2 | Pt；(6) 电池反应：$H_2 + Br_2 = 2H^+ + 2Br^-$，阳极反应：$H_2 \to 2H^+ + 2e$，阴极反应：$Br_2 + 2e \to 2Br^-$，原电池为：Pt | H_2 | HBr($a_{\pm}$) | Br_2 | Pt；(7) 原电池为：Pt | $H_2(p^{\ominus})$ | 待测溶液 ‖ KCl（饱和）| Hg_2Cl_2(s) | Hg，阳极反应：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) \to H^+ + e$，阴极反应：$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e \to Hg + Cl^-$，电池反应：$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) = Hg + Cl^- + H^+$，$E_{右} = E^{\ominus}(H^+/H_2) - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a(H^+)} = -0.05916pH$，$E = E_{右} - E_{左} = E_{甘} + 0.05916pH$

14. 给定电池的总反应为：$Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) = AgCl(s) + Hg(l)$，$\Delta_r S_m = S_m^{\ominus}(AgCl) + S_m^{\ominus}(Hg) - S_m^{\ominus}(Ag) - \frac{1}{2}S_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2) = (96.11 + 77.40 - 42.70 - \frac{1}{2} \times 195.80) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 32.91 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = -1864 J \cdot mol^{-1}$，$E = -\Delta_r G_m/(zF) = 1.932 \times 10^{-2} V$，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \Delta_r S_m^{\ominus}/(zF) = 3.410 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$

15. 该电池反应为：$Zn(s) + 2AgCl(s) = Zn^{2+}(a_+) + 2Cl^-(a_-) + 2Ag(s)$，$K^{\ominus} = \exp(zFE^{\ominus}/RT)$

2.03×10², 电池电动势 $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln(\cdots)$ = 0.985 − $\frac{RT}{zF}\ln(b_+\gamma_+ b_-^2\gamma_-^2)$，代入数据，1.015−0.985 = 0.0128ln[0.555×(2×0.555)²$\gamma_\pm^3$]，$\gamma_\pm$ = 0.520

16. 将题给的两电极组成电池：Ag|Ag⁺(a₊)‖Cl⁻(a₋)|AgCl(s)|Ag，电池反应是：AgCl(s)══Ag^+ + Cl^-，$E^{\ominus}$ = $E^{\ominus}$(Cl⁻|AgCl(s)|Ag) − $E^{\ominus}$(Ag⁺|Ag) = −0.576V，$K^{\ominus}$ = exp($zFE^{\ominus}/RT$) = 1.757×10⁻¹⁰，(1) $K^{\ominus}$ = a(Ag⁺)a(Cl⁻) = ($\gamma_\pm$b(AgCl)/$b^{\ominus}$)²，AgCl的溶解度很小，可设 $\gamma_\pm$ = 1，所以，b(AgCl) = $b^{\ominus}$($K^{\ominus}$)$^{\frac{1}{2}}$ = 1.326×10⁻⁵mol·kg⁻¹，此乃AgCl在溶液中的平衡浓度，即其饱和浓度。(2) 0.01mol·kg⁻¹ KNO_3 溶液的离子强度，I = 0.01mol·kg⁻¹，lg$\gamma_\pm$ = −A|z₊z₋|$I^{\frac{1}{2}}$ = −0.0509，$\gamma_\pm$ = 0.889，b(AgCl) = $b^{\ominus}$($K^{\ominus}$)$^{\frac{1}{2}}$/$\gamma_\pm$ = 1.49×10⁻⁵mol·kg⁻¹

与(1)相比可见，AgCl在电解质稀溶液中的溶解度比在纯水中有所增大

17. E = $E_{甘}$ − E(H⁺/H₂)，E(H⁺/H₂) = $E^{\ominus}$(H⁺/H₂) − $\frac{RT}{F}$ln[(p(H₂)/$p^{\ominus}$)$^{\frac{1}{2}}$/a(H⁺)]，= −0.05916lg(p(H₂)/$p^{\ominus}$)$^{\frac{1}{2}}$ − 0.05916pH，E = $E_{甘}$ + 0.05916lg(p(H₂)/$p^{\ominus}$)$^{\frac{1}{2}}$ + 0.05916pH，p(H₂) = 101.3 kPa时，E = $E_{甘}$ + 0.05916×3.749，p(H₂) = 81.33kPa时，E = $E_{甘}$ + 0.05916lg(81.33/101.3)$^{\frac{1}{2}}$ + 0.05916pH，两式相减得 pH = 3.796

18. 所求电池的电极反应为：阳极，H_2(g) → 2H⁺ + 2e，阴极，$\frac{1}{2}$$O_2$(g) + 2e + H_2O(l) → 2OH⁻，电池反应，H_2(g) + $\frac{1}{2}$$O_2$(g) + H_2O(l)══2H⁺ + 2OH⁻ (1)(3)，已知反应(1)：H_2(g) + $\frac{1}{2}$$O_2$(g)══$H_2O$(l)，$\Delta_r G_m^{\ominus}$(1) = −237.233kJ·mol⁻¹，(2)：H_2O(l) = H⁺ + OH⁻ (l)，$\Delta_r G_m^{\ominus}$(2) = 79.905kJ·mol⁻¹，(3) = (1) + 2(2)，$\Delta_r G_m^{\ominus}$(3) = $\Delta_r G_m^{\ominus}$(1) + 2$\Delta_r G_m^{\ominus}$(2) = −2F$E^{\ominus}$(3)，$E^{\ominus}$(3) = 0.4032V

19. 两电池反应为：H_2($p^{\ominus}$) + 2AgCl(s) = 2Ag + 2HCl(0.0001mol·kg⁻¹)，2Ag + 2HCl(0.1mol·kg⁻¹) = H_2($p^{\ominus}$) + 2AgCl(s)，总反应为，2HCl(0.1mol·kg⁻¹) = 2HCl(0.0001mol·kg⁻¹)，若假设在0.0001mol·kg⁻¹ HCl溶液中 $\gamma_\pm$ = 1，则 E = −$\frac{RT}{F}$ln(0.0001/0.1$\gamma_\pm$) = 0.3335V，$\gamma_\pm$ = 0.678

20. 电池反应为：$\frac{1}{2}$$H_2$($p^{\ominus}$) + $\frac{1}{2}$$Cl_2$($p^{\ominus}$) = HCl(1.11mol·dm⁻³)，因1.11mol·dm⁻³ HCl溶液上HCl的平衡分压为5.37×10⁻⁵kPa，所以该电池反应的$\Delta_r G_m$与下列反应的$\Delta_r G_m$相同，$\frac{1}{2}$$H_2$($p^{\ominus}$) + $\frac{1}{2}$$Cl_2$($p^{\ominus}$) = HCl(g,5.37×10⁻⁵kPa)，$\Delta_r G_m$ = $\Delta_r G_m^{\ominus}$ + RTlnJ_p，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ = −94.931kJ·mol⁻¹，$\Delta_r G_m$ = −130.718kJ·mol⁻¹，$\Delta_r G_m$ = −FE，E = 1.355V

21. 电池反应为，Sn(白锡) = Sn(灰锡)，因$\Delta_r C_{p,m}$ = $C_{p,m}$(灰锡) − $C_{p,m}$(白锡) = 0，故$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$都与温度无关。$\Delta_r G_m$(291.15K) = $\Delta_r H_m$ − T$\Delta_r S_m$ = 0，$\Delta_r S_m$ = $\Delta_r H_m$/T = −2037J·mol⁻¹/291.15K，$\Delta_r G_m$(300.15K) = $\Delta_r H_m$ − T$\Delta_r S_m$ = −zFE，E = (T$\Delta_r S_m$ − $\Delta_r H_m$)/(zF) = 3.26×10⁻⁴V

22. (1) Fe³⁺ + y⁴⁻ = Fey⁻　　$\Delta_r G_m^{\ominus}$(1) = −RTln10^25.1

(2) Fe²⁺ + y⁴⁻ = Fey²⁻　　$\Delta_r G_m^{\ominus}$(2) = −RTln10^14.1

(3) Fe³⁺ + e = Fe²⁺　　$\Delta_r G_m^{\ominus}$(3) = −F×0.771V

(2) − (1) + (3) 为所求电极的电极反应，Fey⁻ + e = Fey²⁻

$\Delta_r G_m^{\ominus}$ = $\Delta_r G_m^{\ominus}$(2) − $\Delta_r G_m^{\ominus}$(1) + $\Delta_r G_m^{\ominus}$(3) = −F$E^{\ominus}$(Fey⁻|Fey²⁻)

−RTln10^14.1 + RTln10^25.1 − F×0.771V = −F$E^{\ominus}$(Fey⁻|Fey²⁻)

$E^{\ominus}$(Fey⁻|Fey²⁻) = 0.12V

23. 求 $E^{\ominus}$(SO₄²⁻|PbSO₄(s)|Pb)，题给电池的电池反应为 Zn + PbSO₄(s)══Pb + ZnSO₄，E = $E^{\ominus}$ − $\frac{RT}{zF}$lna(Zn²⁺)a(SO₄²⁻)，$E^{\ominus}$ = E + $\frac{RT}{zF}$lna(Zn²⁺)a(SO₄²⁻) = 0.4045V，$E^{\ominus}$ = $E^{\ominus}$(SO₄²⁻|PbSO₄(s)|Pb) − $E^{\ominus}$

$Zn^{2+}|Zn$，E［SO_4^{2-}|$PbSO_4$(s)|Pb］ ＝ E + E (Zn^{2+}|Zn) ＝ 0.3585V，求 E (Pb^{2+}|Pb)，电池 Pb|Pb^{2+} ‖ SO_4^{2-}|$PbSO_4$(s)|Pb 的电池反应为：$PbSO_4$(s) ＝ Pb^{2+} + SO_4^{2-}，E ＝ (RT/zF)ln K_a ＝ E［SO_4^{2-}|$PbSO_4$(s)|Pb］ − E (Pb^{2+}|Pb)，E (Pb^{2+}|Pb) ＝ E［SO_4^{2-}|$PbSO_4$(s)|Pb］ − ［RT/(zF)］ln K_a ＝ −0.1277V，求 $\gamma_\pm$，对题给电池有 E ＝ E − (RT/zF)... 0.5230V ＝ 0.4145V − $\frac{1}{2}$ × 0.05916 × lg(1.05 × ...)，γ ＝ 0.20

24. 电池反应：H^+(0.01mol·kg^{-1}) → H^+(0.1mol·kg^{-1})，离子迁移：H^+(0.1mol·kg^{-1}) → H^+(0.01mol·kg^{-1})，总反应是无变化 E ＝ 0

25. 两电池反应分别为：

1) $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$ + AgCl(s) ＝ Ag(s) + HCl(0.0001mol·kg^{-1})

2) Ag(s) + HCl(0.01mol·kg^{-1}KOH，0.01mol·kg^{-1}KCl) ＝ $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$ + AgCl(s)，总反应为：HCl(0.01mol·kg^{-1}KOH，0.01mol·kg^{-1}KCl) ＝ HCl(0.01mol·kg^{-1})，若用浓度代替活度，则根据能斯特方程有 E ＝ $\frac{RT}{F}$ln［a(HCl)$_{产物}$/a(氧化态 HCl)$_{反应物}$］＝ $\frac{RT}{F}$ln［a(H$^+$)a(Cl$^-$)］$_{产物}$/［a(H$^+$)a(Cl$^-$)］$_{反应物}$，0.59 ＝ 0.05916lg［0.01^2/(K_w/0.01 × 0.01)］，K_w ＝ 10^{-14}。

(3) 若当离子强度为 0.01mol·kg^{-1} 和 0.02mol·kg^{-1} 时，$\gamma_\pm$ 分别为 0.904 和 0.875，则有：K_w ＝ a(H$^+$)·a(OH$^-$) ＝ a(H$^+$)·a(OH$^-$)/$\gamma_\pm^2$，a(H$^+$) ＝ $\gamma_\pm^2 K_w$/a(OH$^-$)，0.59 ＝ 0.05916lg$(0.01 \times 0.904)^2$/［(0.01 × 0.875 × K_w × $(0.875)^2$/(0.01 × 0.875)］，K_w ＝ 1.07×10^{-14}

26. 电池电动势 E ＝ $E_右$ − $E_左$ ＝ $E_右$ − $\frac{RT}{F}$ln$a$(H$^+$) ＝ $E_右$ + $\left(2.303\frac{RT}{F}\right)lga$(H$^+$)故 E ＝ $E_右$ + $\left(2.303\frac{RT}{F}\right)$pH，$E_2$ ＝ $E_右$ + $\left(2.303\frac{RT}{F}\right)$pHx，两式相减 pHx ＝ ($F$/2.303)($E_2$ − E_1) + pH ＝ 4.64

27. 电池反应为：Zn(s) + Cu^{2+}(a Cu^{2+}) → Zn^{2+}(a Zn^{2+}) + Cu(s)，$E^\ominus$ ＝ $E_右^\ominus$ − $E_左^\ominus$ ＝ 1.100V，ln$K_a^\ominus$ ＝ $zFE^\ominus$/(RT) ＝ 85.631，$K_a^\ominus$ ＝ 1.55×10^{37}，当电能耗尽时，电池的化学反应达平衡，此时 a(Zn^{2+})/a(Cu^{2+}) ＝ $K_a^\ominus$ ＝ 1.55×10^{37}

28. (a) 由化学反应 Ag + Fe^{3+} ＝ Ag^+ + Fe^{2+} 设计电池，Ag|Ag^+ ‖ Fe^{3+}，Fe^{2+}|Pt $E^\ominus$ ＝ $E_右^\ominus$ − $E_左^\ominus$ ＝ −0.028V，ln$K_a^\ominus$ ＝ $zFE^\ominus$/(RT) ＝ −1.06，$K_a^\ominus$ ＝ 0.336；(b) 给定溶液均为理想溶液，故平衡时，$K_a^\ominus$ ＝ a(Ag^+)a(Fe^{2+})/a(Fe^{3+}) ＝ ［b(Ag^+)/$b^\ominus$］［b(Fe^{2+})/$b^\ominus$］/［b(Fe^{3+})/$b^\ominus$］，(0.1000mol·kg^{-1} − b(Fe^{3+}))/$b^\ominus$ ＝ b^2(Ag^+)/$b^\ominus$ (0.1000mol·kg^{-1} − b(Fe^{3+})) ＝ b(Ag^+) ＝ (0.1000mol·kg^{-1} − b(Ag^+))，b^2(Ag^+) + 0.336$b^\ominus$ b(Ag^+) − 0.336$b^\ominus$$b$($Ag^+$)(0.100mol·kg^{-1}) ＝ 0，$b$($Ag^+$) ＝ 0.0806mol·kg^{-1}

29. (1) Cu^{2+} + 2e ＝ Cu(s)，$\Delta_r G_m^\ominus$(1) ＝ −2$E_1^\ominus F$，(2) Cu^{2+} + e ＝ Cu^+，$\Delta_r G_m^\ominus$(2) ＝ −$E_2^\ominus F$，(1) − (2) ＝ (3)，Cu^+ + e ＝ Cu，则 $\Delta_r G_m^\ominus$(3) ＝ −$E_3^\ominus F$ ＝ $\Delta_r G_m^\ominus$(1) − $\Delta_r G_m^\ominus$(2) ＝ −2$E_1^\ominus F$ + $E_2^\ominus F$，$E_3^\ominus$ ＝ 2$E_1^\ominus$ − $E_2^\ominus$ ＝ 0.521V，反应 Cu(s) + Cu^{2+} ＝ 2Cu^+ 的电池为 Cu(s)|Cu^+ ‖ Cu^{2+}，Cu^+|Pt，$E^\ominus$ ＝ $E_右^\ominus$ − $E_左^\ominus$ ＝ $E_2^\ominus$ − $E_3^\ominus$ ＝ −0.368V，ln$K_a^\ominus$ ＝ $zE^\ominus F$/(RT) ＝ −14.32，$K_a^\ominus$ ＝ 6.04×10^{-7}

30. CuI 的溶度积即是下列反应的平衡常数 CuI(s) ＝ Cu^+ + I^- 将此反应设计成电池，因为，阳极反应：CuI(s) → Cu^{2+} + I^- + e，阴极反应：Cu^{2+} + e → Cu^+，所以原电池为 Pt，CuI(s)|Cu^{2+}，I^- ‖ Cu^{2+}，Cu^+|Pt，电池的标准电动势：$E^\ominus$ ＝ $E_右^\ominus$ − $E_左^\ominus$ ＝ −0.707V，ln$K_a^\ominus$ ＝ lnK_{sp} ＝ ln$a$(Cu^+)a(I^-) ＝ $zFE^\ominus$/(RT) ＝ −27.52，K_{sp} ＝ 1.12×10^{-12}

31. 所给电池的电池反应为 Ag(s) + $\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)$ ＝ AgCl(s)，E ＝ $E^\ominus$ − $\frac{RT}{F}$ln$\frac{1}{a^{1/2}(Cl_2)}$ ＝ $E^\ominus$(Cl$^-$|Cl$_2$) − $E^\ominus$(Cl$^-$|AgCl|Ag) ＝ 0，故 $E^\ominus$(Cl$^-$|AgCl|Ag) ＝ $E^\ominus$(Cl$^-$/Cl$_2$) − E ＝ 0.2224V，而与反应 AgCl(s) ＝ Ag^+ + Cl^- 相应的电池为：Ag|Ag^+ ‖ HCl(aq)|AgCl(s)|Ag，故 ln$K_a^\ominus$ ＝ lnK_{sp} ＝ $zE^\ominus F$/(RT) ＝ ［$E^\ominus$(Cl$^-$|AgCl|Ag) − $E^\ominus$(Ag^+|Ag)］F/(RT) ＝ −22.45，K_{sp} ＝ 1.78×10^{-10}

32. 阳极反应：Hg $+Cl$ $\to \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)$ e，阴极反应：$\frac{1}{2}Hg_2C_2O_4(s)+\frac{1}{2}Ca^{2+}+e$ $\to Hg($ $+\frac{1}{2}$ $CaC_2O_4(s$，电池反应 $\frac{1}{2}Hg_2C_2O_4(s)+\frac{1}{2}Ca$ $+Cl$ $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)+\frac{1}{2}CaC_2O_4(s)$，电池电动势 F $F^{\ominus}$ $\frac{RT}{F}\ln$ $a(Cl$ a^{2} $1)$ E $+\frac{RT}{F}\ln$ C $+\frac{RT}{zF}\ln a$ Ca (1)，同理 E E $+\frac{RT}{F}\ln a(C$ $)+$ $\frac{RT}{zF}\ln a$ $(a^{2}$ $2))$，两式相减得 E E $\frac{RT}{zF}\ln a(Ca$ $2)$ $a(Ca^{2+}(1))$ $\frac{RT}{zF}$ (Ca^{+}) b Ca^{2} (2) Ca^{+} $b)Ca^{2}$ $(1$ b ，$(Ca$ $2)$ 3.49×10 $mol\cdot kg^{-1}$

33. a 所给电池的电池反应为：$3H_2$ p $+Au_2O_3(s)$ $2Au(s)+3H_2O(l)$，E E $=1.362V$，Δ_rG_m zF F $788.0kJ\cdot mol$，又因为 Δ_rG_m $3\Delta_fG_m^{\ominus}(H_2O$ $l)$ $\Delta_fG_m^{\ominus}(Au_2O_3$，$\Delta_fG_m(Au_2O_3$ $3\Delta_fG_m^{\ominus}$ $H_2O($ Δ_rG_m $77.0kJ\cdot mol^{-1}$。b) 对反应 $2Au(s)+\frac{3}{2}O_2(g)=Au_2O_3(s)$，$K_a^{\ominus}$ 1 $(f(O_2)/p$ $)]^{3/2}$，$\Delta_rG_m=\Delta_fG_m$ Au_2O_3 $RT\ln K_a$ $3/2)RT\ln(f(O^2)$ p，$\ln(f(O^2)$ $p^{\ominus})$ 20.71，$f(O^2)$ $9.9\times10^{8}p^{\ominus}$ 1.0×10^{1} Pa

34. 反应 Na^{+} $Na(s)$ $\to Na($汞齐 $a(Na)$ $0.30)+Na^{+}$，与题目所给反应等价，此反应可设计成电池，$Na(s)$ Na（非水溶剂 Na 汞齐，$a(Na$ $0.30)$，且 $E^{\ominus}$ 0，纯 $Na(s)$ 活度 a_1 1，Na Hg 齐中 Na 活度 $a_2<1$，E $\frac{RT}{F}\ln(a_1$ $a_2)>0$

35. (1)（甲）电池反应为：$2C$ $0.1mol\cdot dm^{-3}$，$a(C$ $))+Cl_2(g,1p^{\ominus})$ $2Cl$ $(0.01mol\cdot dm^{-3}$，$a(Cl$ $)$ $+Cl_2(g,0.5p$，设 Cl_2 为理想气体，则 F $\frac{RT}{zF}\ln\frac{a^{2}(Cl^{-})\cdot 0.5}{a^{2}(Cl^{-})\cdot 1.0}$，为求 E 值，尚需 $0.01mol\cdot dm^{-3}$ 及 $0.1mol\cdot dm^{-3}$ HCl 溶液中 Cl 的活度或活度系数。（乙）电池反应为：$O_2(g,1p^{\ominus})=O_2(g,0.5p$)，设 O_2 为理想气体，则 $F=$ $\frac{RT}{zF}\ln(0.5/1.0)$ $\frac{RT}{zF}\ln 2$。（丙）电池反应为 $H_2(g,1p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(g,1p$ $)$ $H_2O(l,1p$，则 E $=E$ $\Delta_fG_m(H_2O)/2F$，故只要知道水的标准生成吉布斯函数，即可求得 E 值。(2) ΔG zFE，ΔS $zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$，$\Delta H$ $zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，故除求得 E 外，还需要知道 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，才能算得 ΔG ΔH ΔS W 0 时，Q_p ΔH，电池作功 $W\neq0$，所以 $Q_p\neq\Delta H$

36. 两电池反应分别为：

$H_2(g)+HgO(s)=Hg(l)+H_2O(l)$ (1)，$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ $H_2O(l)(2)$，反应 $(1)-(2)$ 得，$HgO(s)=Hg$ $+\frac{1}{2}O_2(g)$，Δ_rG_m Δ_rG_m 1 $G_m(2)$ $RT\ln K^{\ominus}$，$\ln K^{\ominus}$ $2F(E_1^{\ominus}(1)$ $E^{\ominus}(2))/(RT)=$ 23.58，K $(p(O^2)/p$ $)^{\frac{1}{2}}$ 5.75×10，$p(O^2)$ 3.3×10^{-16} Pa，$K^{\ominus}(823K)$ $(p(O^2)/p^{\ominus})^{\frac{1}{2}}$ 1，$\ln K(T_2)$ $K(T_1)$ $\Delta_rH_m^{\ominus}$ R T_2 $T_1)$，$\Delta_rH_m^{\ominus}$ $[RT_1T_2/(T_2$ $T_1)]\ln(K^{\ominus}(T_2)$ $K^{\ominus}(T_1))$ $90.658kJ\cdot mol$，求 HgO 在空气中的分解温度 T_3，K (T_3) $(0.21)^2$，$\ln[K$ $(T_3)/K^{\ominus}(T_2)]=$ $(\Delta_rH$ R $1/T_3$ $1/T_2)$，T_3 $791K$

37. 电极 $Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|Cl^{-}(a(Cl^{-}))$ 为负极（阳极），电极 $Pt|Cr^{3+}(a(Cr^{3+}))$、$Cr_2O_7^{2-}(a(Cr_2O_7^{2-}))$、$H^{+}(a(H^{+}))$ 为正极（阴极），电池放电 2F 的电极反应为：阳极（负极）：$2Hg(l)+2Cl^{-}=Hg_2Cl_2(s)+2e$，阴极（正极）：

$$\frac{1}{3}Cr_2O_7^{2-}+14/3\ H^{+}+2e=(2/3)Cr^{3+}+(7/3)H_2O,$$

电池反应：

$$2Hg+2Cl^{-}+\frac{1}{3}Cr_2O_7^{2-}+\frac{14}{3}H^{+}=Hg_2Cl_2(s)+\frac{2}{3}Cr^{3+}+\frac{7}{3}H_2O$$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{(a(Cr^{3+}))^{2/3}}{(a(Cl^{-}))^{2}(a(Cr_2O_7^{2-}))^{1/3}(a(H^{+}))^{14/3}}$$

$$E_{右}-E_{左}^{\ominus}-\frac{RT}{6F}\ln\frac{(a(Cr^{3+}))^{2}}{(a(Cl^{-}))^{6}(a(Cr_2O_7^{2-}))^{2}(a(H^{+}))^{14}}$$

38. (1) 可逆电池作功最多，此时 $W = \Delta G = -zFE = -1.034 \times 10^2$kJ，即自此电池最多能得 1.034×10²kJ 的功。(2) $\Delta H = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -95.1$kJ，(3) $\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 28.0$J·K，(4) $Q_r = T\Delta S = 8.34$kJ

39. 当电极上有 Cu 析出，同时逸出 H_2 时，两者的析出电势相等，故有：$E(Cu^{2+}/Cu) + (RT/zF)\ln a(Cu^{2+}) = \frac{RT}{F}\ln a(H^+) - \eta_{阴}$，$0.337 + (RT/2F)\ln(b(Cu^{2+})/b^{\ominus}) = \frac{RT}{F}\ln(0.020) - 0.23V$，$b(Cu^{2+}) = 2.7 \times 10^{-23}$mol·kg^{-1}

40. 当溶液中 Zn^{2+} 的浓度为 10^{-4}mol·kg^{-1} 时，析出 Zn 的平衡电势为 $E(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + (RT/zF)\ln a(Zn^{2+}) = -0.7628V + \frac{RT}{zF}\ln(1.00\times10^{-4}) = -0.881V$，$H_2$ 在 Zn 阴极上开始析出时的电极电势为 $E(阴,析(H_2)) = E^{\ominus}(H^+/H_2) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) - \eta_{阴} = -\left(2.303\frac{RT}{F}\right)\times pH - 0.72V$，若不让 H_2 逸出，应满足 $E(Zn^{2+}/Zn) \geq E(阴,析(H_2))$，即 $-0.881V \geq -\left(2.303\frac{RT}{F}\right)\times pH - 0.72V$，$pH \geq 2.7$

第 8 章　界面现象与胶体

8.1　主要内容辨析

8.1.1　比表面吉布斯函数和表面张力

处于表面（或界面）的分子与处于体相内的分子受力情况不同，如在液体内部的分子四周受到同种分子的作用，其合力为零。因此，分子在内部移动并不做功，但处于液体表面的分子一方面受到同种分子的作用，另一方面又受到其蒸气分子或空气分子的作用，受到的合力不为零，而是受到一个向内的拉力，因此把分子从内部移到表面必须对系统作功，恒温恒压下，对系统作的可逆非体积功等于系统吉布斯函数的增量。恒温、恒压以及组成不变时，增加单位表面积，系统吉布斯函数的增量称为比表面吉布斯函数 σ，即：

$$\sigma=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n}$$

比表面吉布斯函数和表面张力有相同的数值和量纲，表面张力是沿液体表面垂直作用于单位长度上的力。

8.1.2　表面热力学基本关系式

对于纯液体，而且系统只有一种表面时，在可逆过程中，其热力学函数的基本关系式为：

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\sigma\mathrm{d}A_s$$

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sigma\mathrm{d}A_s$$

$$\mathrm{d}A=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\sigma\mathrm{d}A_s$$

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sigma\mathrm{d}A_s$$

所以，σ 的定义是：

$$\sigma=\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p}=\left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

由此可以看出，σ 就是表示分别在各种不同的特定条件下，可逆地改变单位表面积 A_s 时所引起的系统的热力学内能 U、焓 H、赫姆霍茨函数 A、吉布斯函数 G 的相应变化量。由于我们经常在恒温恒压下研究系统的表面性质，所以最常采用的是第四个偏微商定义。

对于只有一种表面的多组分系统，在可逆过程中有下列相应的关系式：

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\sigma\mathrm{d}A_s+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sigma\mathrm{d}A_s+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}A=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\sigma\mathrm{d}A_s+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sigma\mathrm{d}A_s+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i$$

式中 σ 的定义是：

$$\sigma=\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V,n}=\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p,n}=\left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V,n}=\left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n}$$

8.1.3 弯曲液面的附加压力

由于液体表面张力的存在，使弯曲液面下的液体受到一个附加压力，附加压力使毛细管内形成凹面的液体上升，使形成凸面的液体下降，并影响到液体的蒸气压。

8.1.4 溶液的表面吸附

在一定条件下为了使表面张力最小，溶液能自动地将其中引起表面张力减小的物质相对浓集到表面上，因此表面相的浓度与溶液本体不同，这种现象称表面吸附。达吸附平衡时，单位表面上溶质的物质的量与同量溶剂在溶液本体中所溶解的溶质的物质的量的差值，称为表面吸附量，用符号 Γ 表示。Γ 也常叫做表面超量，单位为 $mol \cdot m^{-2}$。Γ 反映溶液表面吸附的性质和强弱：$\Gamma>0$，表示正吸附（表面活性物质属于这种情况），且 Γ 值越大表示正吸附程度越大，$\Gamma<0$，表示负吸附，且 Γ 值越负表示负吸附程度越大。Γ 值可由 Gibbs 吸附方程求出。当浓度很大时，表面吸附量不再随浓度而变化，此时称最大吸附量或饱和吸附量。

8.1.5 固体的表面吸附

为了降低表面张力，固体表面能自发的从外界吸附气体或溶液中的溶质，达吸附平衡时，单位质量的固体所吸附的吸附质的物质的量称吸附量。若吸附质是气体，人们也常用单位质量的固体所吸附的气体在标准状况下的体积表示吸附量。对于气-固吸附，吸附量与温度和压力有关，表示为 $\Gamma=f(T,p)$。在等温下，$\Gamma=f(p)$，表示此关系的曲线称为吸附等温线，在科研中用得最多。实际上任何吸附理论最终要解的问题就是预测和绘制吸附等温线，吸附系数 b 相当于化学反应的平衡常数，它是吸附程度的标志。吸附热 ΔH_m 是吸附 1mol 吸附质时所放出的热量，$|\Delta H_m|$ 是吸附强度大小的标志。

8.1.6 表面活性剂

表面活性剂是一类能够显著降低水表面张力的物质，其特点是加入量很小，而降低表面张力的收效很大，所以它们在溶液表面具有很强的正吸附。表面活性剂分子具有不对称性结构，其一端是有极性的亲水基，另一端是无极性的憎水基，所以它们在表面上呈定向排列，其憎水基朝外，亲水基朝向液体内部。在溶液内部，表面活性剂分子缔合成胶束。表面活性剂在水溶液中开始形成胶束时的浓度称临界胶束浓度 CMC。

8.1.7 憎液溶胶的胶团结构

憎液溶胶胶团是由胶核和周围的双电层构成的，胶核是某种物质的大量分子或原子的聚集体，通常具有晶体结构。由于胶核具有很大的比表面积，故易于在界面上有选择地吸附某种与胶核有相同组分而容易形成胶核晶体的那些离子，被吸附的离子又能吸引液体中"过剩"的反离子，因而形成漫散双电层结构。这些"过剩"的反离子，一部分分布在紧密层内，而另一部分则分布在漫散层。胶核运动时是同其表面紧密层一起运动的。故常把胶核及吸附在其上的离子称为胶体粒子（简称胶粒），胶核及其周围的双电层组成的整体即是胶团，整个胶团是电中性的，但当受到电场的影响时，胶体粒子向某一电极移动，而漫散层的反离子则向另一电极移动，因此胶团在电场中的行为与电解质相似，胶体粒子也可看作胶体离子。

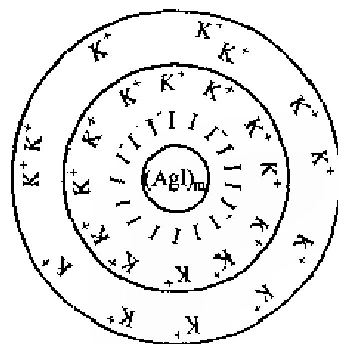
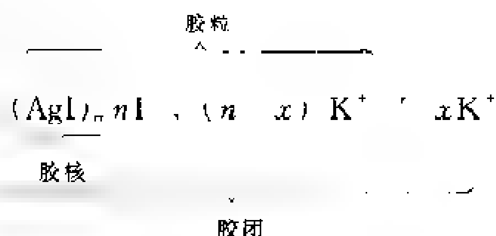


图 8-1

以 AgI 溶胶为例，制备 AgI 溶胶时，KI 过量少许（胶团结构见图 8-1），胶核（图中小圆表示）表面吸附碘离子（以 I⁻ 表

示，得到带负电的 AgI 胶粒（由胶核与紧密层所组成，图中第二圆所表示），最外的圆表示漫散层的范围与整个胶团，它应是带负电的胶粒对反离子的作用范围，通常说胶体带正电或负电系指胶粒而言，整个胶团是不带电的。

AgI 胶团结构也可表示为：



式中 m 表示胶核中 AgI 的分子数，一般说来其数目很大，但 m 是一个不等的数值，即同一种溶胶的胶粒其大小不尽相同；n 表示胶核所吸附的离子数，其数值要小得多；$(n-x)$ 是包含在紧密层中的“过剩”反离子。

上述胶团结构，只是根据双电层理论和某些间接实验推测的，对于这种推测尚有不同看法，严格来说，应该把它们看作胶团结构的一种近似描述。

8.1.8 ξ 电位

在胶体的诸性质（光学性质、动力性质、表面性质和电性质）中，电性质最为重要，它在胶体的稳定与破坏过程中起着举足轻重的作用，胶粒具有带电结构，它的中心是由许多固体分子组成的胶核，胶核表面被吸附离子包围，吸附离子外边是跟随其一起运动的紧密层。胶核、吸附离子和紧密层一起构成胶粒，胶粒是溶胶中的独立运动单位，胶粒的带电情况是用 ξ 电位来描述的，ξ 电位是指滑移界面（紧密层的外沿）与溶液内部的电位差，ξ 值的大小是胶粒带电程度的标志，ξ 的符号是胶粒带电性质的标志，在电场强度及介质条件固定的情况下，ξ 决定着胶粒的电泳速度和介质的电渗速度。

8.2 主要公式及适用条件

8.2.1 表面张力的定义

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial A_s}\right]_{T,p,n}$$

式中 $\left[\frac{\partial G}{\partial A_s}\right]_{T,p,n}$ 表示温度、压力及组成恒定的条件下，可逆地增加单位表面积时系统所增加的吉布斯函数称为比表面吉布斯函数或表面能，此式也可视为表面张力的热力学定义。

8.2.2 杨氏（T.young）方程

$$\sigma_{s\text{-}g} = \sigma_{s\text{-}l} + \sigma_{l\text{-}g}\cos\theta$$

式中 $\sigma_{s\text{-}g}$、$\sigma_{s\text{-}l}$、$\sigma_{l\text{-}g}$ 分别表示气-固、固-液与气-液界面张力；θ 为气-液-固三相接触达平衡时液体的接触角，此式适用的条件是液体滴在光滑的固体表面上，铺展系数 $S=\sigma_{s\text{-}g}-\sigma_{s\text{-}l}-\sigma_{l\text{-}g}\leqslant 0$ 的情况

8.2.3 弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

该方程适用于在一定温度下，曲率半径为 r 的圆球形液滴或在液体中半径为 r 的小气泡附加压力 Δp 的计算。

8.2.4 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho rRT}$$

此式适用于一定温度下球形小液滴和液体内球形小气泡内饱和蒸气压的计算，也可用于微小晶体饱和蒸气压的计算。r 为圆球或气泡的半径，p_r 是其饱和蒸气压，p_0 为正常饱和蒸气压。

8.2.5 弗罗因利希（Freundlich）等温吸附经验式

$$\Gamma=kp^{1/n}\ \text{或}\ \Gamma=kc^{1/n}$$

该经验式适用于恒温条件下固体吸附剂对气体吸附质或溶液中溶质的吸附，Γ 为吸附量，p 为气体压力，c 为溶质浓度。

8.2.6 兰格缪尔（Langmuir）吸附等温式

$$\theta=\frac{bp}{1+bp}\ \text{或}\ \Gamma=\frac{\Gamma_\infty bp}{1+bp}$$

此式适用于恒温条件下，气体或液体在固体表面上的单分子层吸附，θ 为覆盖度，p 为吸附平衡时压力，b 为与温度和吸附热有关的常数，Γ 为吸附量，Γ_∞ 为饱和吸附量。

8.2.7 BET 吸附公式

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{p}{p_0}$$

式中既适用于单分子层吸附，也可应用于多分子层吸附。式中 p 为吸附平衡时的压力，p_0 为在实验温度时吸附气体的饱和蒸气压，C 为一常数，公式适用范围为 p/p_0 在 0.05～0.35 之间，V 表示吸附量，V_m 代表饱和吸附量。

8.2.8 吉布斯（Gibbs）吸附公式

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dc}$$

此式适用于一定温度下，稀溶液中的溶质在溶液表面上平衡吸附量的计算。式中 c 溶质的浓度，σ 为溶液的表面张力，Γ 为吸附量。

8.2.9 雷利（Rayleigh）公式

$$I=\frac{9\pi^2V^2C}{2\lambda^4L^2}\left(\frac{n^2-n_0^2}{n^2+2n_0^2}\right)^2(1+\cos^2\alpha)I_0$$

式中 I 为单位体积溶胶的散射光强度；V 为单个分散相粒子的体积；C 为单位体积中的粒子数；I_0 及 λ 分别为入射光的强度与波长；n 及 n_0 分别为分散相及介质的折射率；α 为散射角，即观察的方向与入射光方向间的夹角；L 为观察者与散射中心的距离。

此式适用于胶体系统丁达尔效应散射光强度的计算，入射光为非偏振光，各个粒子散射光之间的相互干涉可忽略不计，分散相粒子不导电。

8.3 例题解析

例 1. 二支水平放置的毛细管中间皆装有一段液体，(a) 管中液体对管壁完全润湿；(b) 管中液体对管壁完全不润湿如图 8-2 示。当在管右端加热时，管中液体各向哪一端移动？

答： 当在右端加热时，右端的毛细管膨胀，半径 r 增加，温度升高表面张力下降，由

$$\Delta p=\frac{2\sigma}{r}$$



图 8.2

可知，上述两因素皆使加热端的附加压力在数值上变小，而破坏了原来的平衡，由于两管中附加压力方向不同（见图 8.2 中箭头），a 管中的液体向冷端移动，(b) 管中的液体则向热端移动

例 2. 油在水面的铺展往往进行到一定程度便不再扩展，为什么？

解答： 液体在固体表面，或一种液体在另一种与其不相溶的液体表面的铺展过程，可用铺展系数 S 来描述，当 $S>0$ 时，铺展过程便可自动进行，对于液（1）-液（2）铺展体系［液（2）为底液］

$$S=\sigma(g,l_2)-\sigma(g,l_1)-\sigma(l_1,l_2)$$

在温度不变且不受环境污染的前提下，如果两种液体完全不互溶，则铺展过程中界面张力 σ 不变，S 为定值，只要铺展开始能进行，就应当持续进行下去，直到形成表面单分子膜，然而多数“油”与“水”之间并非完全不互溶，在铺展过程中，随着“油”水分子在一定程度上的相互渗入，界面张力逐渐改变，当导致 $S<0$ 时，铺展便不能进行，下面且以苯水体系为例：

已知 20℃是纯净的苯，水的表面张力分别为 σ（苯）$=28.9\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，$\sigma$（水）$=72.7\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，而 σ（苯-水）$=35.0\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，因此，苯在水面铺展的初期有

$S_1=72.7\times10^{-3}-(28.9+35.0)\times10^{-3}=8.8\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}>0$ 铺展可以进行。

但是，苯与水是能部分互溶的，当互溶达到饱和以后，σ(苯)，σ(苯/水)虽变化不大，水相的表面张力却减少很多：σ(水相)$=62.4\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$

这时有 $S_2=62.4\times10^{-3}-(28.9+35.0)\times10^{-3}=-1.5\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}<0$

铺展不能进行。

例 3. 何谓胶体的动电现象？它说明什么问题？

答： 在外电场作用下胶体的固液两相的相对运动，以及外力作用下胶体固、液两相相对运动时产生电位差，称为胶体的动电现象。动电现象说明分散相与分散介质带有不同性质的电荷。

例 4. 简述扩散双电层理论的要点，并区分何为热力学电势？何为斯特恩（Stern）电势？何为 ξ 电势？

答： 扩散双电层理论的要点：(1) 分散相粒子的表面带有相同符号的电荷；(2) 反离子在静电力作用和热运动作用下，呈扩散状态分布在分散相粒子的周围；(3) 分散相粒子的周围分两层，紧密层和扩散层；(4) 紧密层与扩散层的分界面为被吸附的溶剂化反离子中心连线所形成的假想面，称为斯特恩面；(5) 当固-液两相发生相对移动时，滑动面在斯特恩面以外

由要点可知：固体表面，斯特恩面及滑动面同溶液本体之间的电势差分别称为热力学电势（E），斯特恩电势（ϕ_S）和 ξ 电势

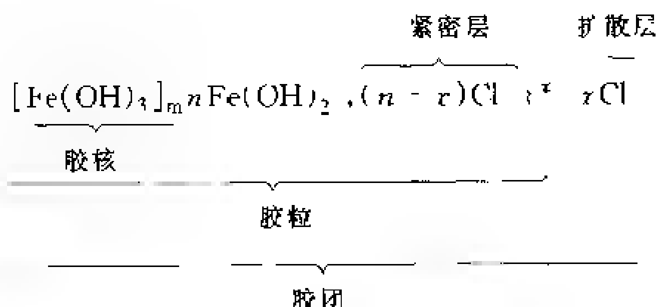
例 5. 什么是 ξ 电势？如何确定 ξ 电势的正负号？ξ 电势在数值上一定要小于热力学电势吗？请说明原因

答： ζ电势就是当固液两相发生相对运动时，滑动面所包围的带电体与溶液本体之间的电势差。ζ电势的正负取决于胶粒所带电荷的符号，胶粒带正电时 $\zeta>0$，胶粒带负电时，$\zeta<0$。

ζ电势在数值上不一定小于热力学电势 E，一般情况下，$\zeta<E$，这是由于在静电力作用下反离子进入固、液两相滑动面之内，使胶粒带电荷数量减少所造成的，但如果静电力不起主导作用，有可能由于同号离子被强烈地吸附进滑动面，致使胶粒所带电荷得以增强，此时的ζ电势就比热力学电势 E 大。

例 6. 将 $FeCl_3$ 水溶液加热水解得到 $Fe(OH)_3$ 溶胶，试写出胶团结构。若将此溶胶注入电泳仪的池中，通电后将会观察到什么现象？今有 NaCl，$MgCl_2$，Na_2SO_4，$MgSO_4$ 4 种盐，哪一种对聚沉上述溶胶最有效？

答： 书写胶团结构，首先要正确地写出胶核，关键是正确的地写出吸附在沉淀物分子聚集体（胶核中心）表面的离子，通常是制备胶体的过量反应物中与胶核中心具有相同成分的那种离子被吸附，例如制备 AgI 溶胶，用 $AgNO_3$ 和 KI 两种反应物，若 $AgNO_3$ 过量，则胶核荷正电，即胶核中心的表面吸附 Ag^+ 而非 NO_3^-；若 KI 过量，则胶核荷负电，吸附的是 I^- 而非 K^+，用 $FeCl_3$ 水解制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶，反应物包含 Fe^{3+} 和 Cl^-，与胶核中心具有相同成分的是 Fe^{3+}，不过 Fe^{3+} 在水溶液中常以水解过程的中间产物形态存在，所以 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构可书写如下：



电泳池接电后，负极区黄棕色逐渐加深，正极区溶液颜色变浅，这是因为胶粒荷正电，向负极移动。

在所给的 4 种电解质中，Na_2SO_4 的聚沉值最低，聚沉效果最好，因为聚沉能力主要决定于对胶粒带相反电荷的离子的价数，故硫酸盐优于氯化物；而同电性离子的价数愈高，其聚沉能力一般愈低，故 $MgSO_4$ 不如 Na_2SO_4。

例 7. 293.2 K 及 $1p^\ominus$ 下，将半径 $r_1=1.00\times10^{-3}$m 的水滴分散成半径 $r_2=1.00\times10^{-9}$ m 的小水滴。已知 293.2K 时水的表面张力 $\sigma=0.0728\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$、水分子的半径 $r_0=1.20\times10^{-10}$m，试计算：

(a) 水滴分散前后的比表面

(b) 表面吉布斯函数的增加

(c) 要完成上述分散过程，环境需做的最小功

(d) 水滴分散前后，一个水滴的表面分子数与水滴中的总分子数之比

分析：(a) 比表面的定义是单位体积的表面积，根据每个水滴的表面积及体积即可求出比表面积；(b) 表面张力即比表面吉布斯函数，故求出水滴分散前后表面积的增加，即可求出表面吉布斯函数的增加；(c) 完成分散过程环境作的最小功即可逆功，故 $W=\Delta G$

解： a)

$$A_0=\frac{A}{V}=\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3}=\frac{3}{r}$$

$$A_1=\frac{3}{r_1}=\frac{3}{1.00\times10^{-3}\text{m}}=3.00\times10^{3}\text{m}^{-1}$$

$$A_2=\frac{3}{r_2}=\frac{3}{1.00\times10^{-9}\text{m}}=3.00\times10^{9}\text{m}^{-1}$$

(b) 设小水滴的数目为 N，则

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3=N\cdot\frac{4}{3}\pi r_2^3$$

$$N=\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3=\left(\frac{1.00\times10^{-3}\text{m}}{1.00\times10^{-9}\text{m}}\right)^3=10^{18}$$

$$\Delta G_A=\int_{A_1}^{A_2}\sigma\text{d}A=\sigma(A_2-A_1)=\sigma(n\cdot4\pi r_2^2-4\pi r_1^2)$$

$$=4\times3.14\times0.0728\text{N}\cdot\text{m}^{-1}[10^{18}(1.00\times10^{-9}\text{m})^2-(1.00\times10^{-3}\text{m})^2]$$

$$=0.914\text{J}$$

(c) $W=\Delta G_A=0.914\text{J}$，所以环境作的最小功为 0.914J。

(d) 每个水滴的表面分子数为：

$$N_s=\frac{\text{水滴表面积}}{\text{一个水分子的截面积}}=\frac{4\pi r^2}{\pi r_0^2}=\frac{4r^2}{r_0^2}$$

每个水滴中所含水分子的总数目为：

$$N_t=\frac{\text{水滴体积}}{\text{一个水分子的体积}}=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}=\frac{r^3}{r_0^3}$$

$$\therefore\ \frac{N_s}{N_t}=\frac{4r^2/r_0^2}{r^3/r_0^3}=\frac{4r_0}{r}$$

$$\left(\frac{N_s}{N_t}\right)_1=\frac{4r_0}{r_1}=\frac{4\times1.2\times10^{-10}\text{m}}{1.00\times10^{-3}\text{m}}=4.80\times10^{-7}$$

$$\left(\frac{N_s}{N_t}\right)_2=\frac{4r_0}{r_2}=\frac{4\times1.2\times10^{-10}\text{m}}{1.00\times10^{-9}\text{m}}=0.480$$

可见：当 $r_1=1.00\times10^{-3}$m 时，表面分子数所占分数极少，而当 $r_2=1.00\times10^{-9}$m 时，表面分子数已占近一半。

例 8. 293.2 K 时，水和苯的表面张力分别为 $0.0728\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $0.0289\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，水和苯的界面张力为 $0.0350\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，请判断：(a) 水能否在苯的表面铺展开？(b) 苯能否在水的表面上铺展开？

分析：两互不相溶的液体 a 和 b，表面张力分别为 σ_a 和 σ_b，而 a 和 b 之间的界面张力为 σ_{ab}，当 b 在 a 上铺展时，铺展系数 $S=\sigma_a-\sigma_b-\sigma_{ab}$，若 $S>0$，则 b 能够在 a 的表面上铺展开；若 $S<0$，则不能。

解: (a) $S=\sigma(\text{苯})-\sigma(\text{水})-\sigma(\text{苯-水})$

$$=(0.0289-0.0728-0.0350)\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=-0.0789\text{N}\cdot\text{m}^{-1}<0$$

所以，水不能在苯的表面上铺展开。

(b) $S = \sigma(水) - \sigma(苯) - \sigma(苯-水)$

$= (0.0728 - 0.0289 - 0.0350)\,\mathrm{N \cdot m^{-1}} = 0.0089\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$

故开始时苯可在水面上铺展开，但当铺展到一定程度时，苯和水相互达饱和，此时，σ(水) $= 0.0624\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，$\sigma$(苯) $= 0.0288\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，此时的铺展系数为

$$S = \sigma(水) - \sigma(苯) - \sigma(苯-水)$$

$$= (0.0624 - 0.0288 - 0.0350)\,\mathrm{N \cdot m^{-1}} = -0.0014\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

故最后铺展将停止，已经展开的苯将缩回，形成“透镜”，水面上只留下苯的单分子吸附膜。

例 9. 水蒸气迅速冷却到20℃，欲使其自动形成液滴，蒸汽发生过饱和现象，当液滴蒸汽压 p_r 与正常饱和蒸汽压 p_0 之比大约为4时（即 $p_r/p_0 = 4$），液滴即能生成。已知20℃水的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3}\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，密度为 $998.2\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，试计算：

(1) 在此过饱和情况下形成液滴的半径；

(2) 一个液滴中含有多少个水分子；

(3) 液滴表面分子数与滴内分子数之比及液滴表面分子数，已知：水分子的半径 r(水) $\approx 120\,\mathrm{Pm}$。

解：(1) 计算蒸汽凝结为液滴的半径 r，使用开尔文方程

$$\ln\frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho RTr} \qquad r = \frac{2\sigma M}{\rho RT\ln p_r/p_0}$$

式中 $\sigma = 72.75 \times 10^{-3}\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$ $\qquad M(H_2O) = 18.015 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$

$\rho = 998.2\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ $\qquad T = 293.15\,\mathrm{K}$ $\qquad p_r/p_0 = 4$

代入上式得：

$$r = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3} \times 18.015 \times 10^{-3}}{998.2 \times 8.314 \times 293.15 \times \ln 4} = 7.765 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

(2) 液滴中含水分子数为 N

$$N = \frac{液滴质量}{一个水分子的质量} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho}{M(H_2O)/L} \quad (L = 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})$$

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi(7.765 \times 10^{-10})^3 \times 998.2}{\dfrac{18 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}}} = 66$$

(3) 液滴表面积为 $4\pi r^2$，体积为 $(4/3)\pi r^3$

水分子半径 $r(水) = 120 \times 10^{-12}\,\mathrm{m} = 1.20 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$，一个水分子的截面积 $= \pi r^2(水)$

$$\frac{表面分子数}{滴内分子数} = \frac{4\pi r^2/\pi r^2(水)}{(4/3)\pi r^3/(4/3)\pi r^3(水)} = \frac{4r(水)}{r} = \frac{4 \times 1.20 \times 10^{-10}}{7.765 \times 10^{-10}} = 0.618$$

表面分子数 $= 0.618 \times 66 = 41$

例 10. 20℃将直径为0.2mm的毛细管插入苯中，已知20℃苯的表面张力为 $28.9 \times 10^{-3}\,\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，密度为 $879\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，试求：

(1) 计算苯在毛细管中上升的最大高度；

(2) 如使毛细管中液面不上升，使与外围保持水平，应外加多大压力；

解：(1) 计算液体在毛细管中上升的高度 h，使用 $h = \dfrac{2\sigma\cos\theta}{r\rho g}$ 因计算毛细管中液体上升

的最大高度，认为此时完全润湿，$\theta=0°$，所以 $\cos\theta=1$，则：

$$h=\frac{2\sigma}{r\rho g}\quad 式中\ g=9.80\mathrm{N\cdot kg^{-1}}$$

$$h=\frac{2\times 28.9\times 10^{-3}}{0.1\times 10^{-3}\times 879\times 9.80}=0.0671\mathrm{m}$$

(2) 液体在毛细管中上升，是由于液体在毛细管中形成凹液面而产生的附加压力引起的，所以 $\cos\theta=1$，毛细管半径 r 与曲率半径 R 相等。

由 $\Delta p=\frac{2\sigma}{R}=-\frac{2\sigma}{r}=-\frac{2\times 28.9\times 10^{-3}}{0.1\times 10^{-3}}=-560\mathrm{N\cdot m^{-2}}$

Δp 为负，表示凹液面下液体所承受压力小于毛细管外周水平液面所承受的压力，液面则上升，欲使毛细管液面不上升与管外液体保持水平，应外加 $560\mathrm{N\cdot m^{-2}}$ 的压力。

例 11. 参照微小液滴蒸汽压方程推导微小晶体溶解度方程，已知颗粒半径为 $2.00\times 10^{-6}\mathrm{m}$ 的石膏粉末，在 298.2K 时与浓度 $c_1=0.015\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 $CaSO_4$ 水溶液达平衡，同温下与颗粒半径为 $3.00\times 10^{-7}\mathrm{m}$ 的石膏粉末成平衡的 $CaSO_4$ 水溶液的浓度为 $c_2=0.0182\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，已知石膏 $CaSO_4\cdot 2H_2O$ 的摩尔体积 $V_m=7.41\times 10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$，试计算石膏与水界面张力的近似值

分析：先参照小液滴蒸汽压方程的推导方法导出小晶体的溶解度方程，再将已知数据代入，即得所求值。

解：(1) 推导溶解度方程

设溶液中有半径为 r 的球形小晶粒，其球面下的附加压力为 Δp，溶液压力为 p'，故小晶粒所受压力为 $p=p'+\Delta p$，在 T、p' 不变的条件下，当溶解达平衡时，设晶体的溶解度为 c，则此时固相的化学势应等于其在溶液中的化学势。

$$\mu(s)(T,p)=\mu(l)(T,p',c)$$

所以
$$\mathrm{d}\mu(s)=\mathrm{d}\mu(l)\tag{1}$$

设溶液符合理想溶液，则：

$$\mu(l)=\mu^*(T,p')+RT\ln c/c^{\ominus}$$

$$\mathrm{d}\mu(l)=RT\,\mathrm{d}\ln c/c^{\ominus}\tag{2}$$

固相粒子半径改变时，可引起附加压力的变化，故在等温下，即使 p' 不变，由于粒子大小的改变，也会引起固相所受压力的变化，设固相所受压力改变 $\mathrm{d}p$，则：

$$\mathrm{d}\mu(s)=\left(\frac{\partial\mu(s)}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial\mu(s)}{\partial T}\right)_p=V_m(s)\quad（V_m(s)为固体的摩尔体积）$$

$$\mathrm{d}\mu(s)=V_m(s)\mathrm{d}p\tag{3}$$

结合式(1)、式(2)、式(3)有：$RT\,\mathrm{d}\ln c/c^{\ominus}=V_m(s)\mathrm{d}p$ (4)

设晶粒半径从 r_1 变到 r_2，则固相所受压力由 p_1 变为 p_2，溶解度由 c_1 变为 c_2，若认为固体摩尔体积不受压力影响，则对(4)式积分

$$\int_{c_1}^{c_2}RT\,\mathrm{d}\ln\frac{c}{c^{\ominus}}=\int_{p_1}^{p_2}V_m(s)\mathrm{d}p$$

$RT\ln c_2/c_1 = V_m(s)(p_2 - p_1)$ 因为 p 保持不变，所以 $p_2 - p_1 = \Delta p_2 - \Delta p_1$

又因为
$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$
$$V_m(s) = \frac{M(s)}{\rho(s)}$$

所以
$$RT\ln\frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma M(s)}{\rho(s)}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \tag{5}$$

设“1”为大块固体，用“0”表示；“2”为小晶粒，用“r”代之；则

$$r_1 \to \infty \qquad \frac{1}{r_1} \to 0$$

所以
$$RT\ln\frac{c_r}{c_0} = \frac{2\sigma M(s)}{\rho(s)r} \tag{6}$$

(2) 求界面张力，把已知数据代入方程 (5) 得：

$$8.3145\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.2\text{K}\ln\frac{0.0153\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{0.0182\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$$
$$= 2\sigma(\text{l,s})\times 7.41\times 10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\times\left(\frac{1}{2.00\times 10^{-6}\text{m}} - \frac{1}{3.00\times 10^{-7}\text{m}}\right)$$
$$\therefore \quad \sigma(\text{l,s}) = 1.02\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

此即石膏与溶液的界面张力，由于石膏的溶解度较小，此值可近似看作是石膏与水的界面张力。

例 12. 373 K 时水中若只有直径 10^{-6}m 的空气泡，要使这样的水沸腾需过热多少度？已知 373K 时水的表面张力 $\sigma = 0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，水在 $p^{\ominus}$ 下的摩尔气化热 $\Delta_{vap}H_m = 40.65$kJ，水的密度 $\rho = 958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。

分析：若忽略静压力，空气泡内气体承受的压力是大气压和附加压力之和。若不考虑泡内空气的分压，则泡内的水蒸气压需达此值才能沸腾。将 $\Delta_{vap}H_m$ 近似看作常数，用克-克方程求解此蒸气压时的温度。

解： 水中气泡内外的压力差 $\Delta p = \dfrac{2\sigma}{r} = \dfrac{2\times 0.0589}{1/2\times 10^{-6}} = 2.356\times 10^5\text{Pa}$

泡内气体需承受的压力 $p = p_{大气} + \Delta p = (1.01325 + 2.356)\times 10^5\text{Pa} = 3.36925\times 10^5\text{Pa}$

设 373K 时泡内蒸气为 p_r，则：

$$\ln\frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho RTr} = \frac{2\times 0.0589\times 18\times 10^{-3}}{958.4\times 8.314\times 373\times(-0.5\times 10^{-6})} = -1.426\times 10^{-3}$$
$$p_r = 101.181\text{kPa}$$

根据克-克方程：$\ln\dfrac{p_2}{p_1} = \dfrac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$

$$\ln\frac{336.925\times 10^3}{101.181\times 10^3} = -\frac{40.56\times 10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373}\right)$$
$$T_2 = 411\text{K}$$

故过热温度差 $\Delta T = 411 - 373 = 38$K。实际上有空气存在于气泡中，$\Delta T$ 值会小一些。

例 13. 已知27℃和100℃时水的饱和蒸气压分别为 3.529kPa、101.325kPa，密度 ρ 分别为 $0.997\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 $0.935\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$；表面张力分别为 $7.18\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 及 $5.89\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，水在 100℃、101.325kPa 下的摩尔汽化热 $\Delta_{vap}H_m$ 为 $40.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(1) 若27℃时，水在半径 $r=5\times10^{-4}$m 的某毛细管中上升高度是 2.8×10^{-2}m，求接触角为多少？

(2) 当毛细管半径 $r=2\times10^{-9}$m 时，求27℃下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸气压是多少？

(3) 以 $r=2\times10^{-6}$m 的毛细管为水的助沸物质，在外压为101.325kPa时，使水沸腾将过热多少度（设在沸点附近，水与毛细管的接触角与27℃时近似相等）？欲提高助沸效果，毛细管半径应加大还是减小？

解： (1) $\cos\theta=\dfrac{hr\rho g}{2\sigma}=\dfrac{2.8\times10^{-2}\times5\times10^{-4}\times0.997\times10^{3}\times9.8}{2\times7.18\times10^{-2}}=0.9526$

$$\theta=17.7°$$

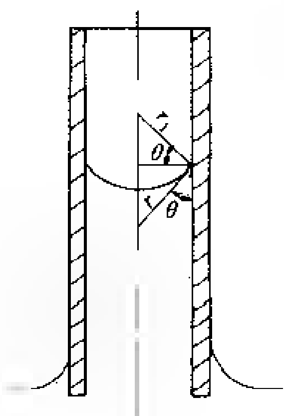


图8-3

(2) 用开尔文公式计算该毛细管内凝聚的水蒸气压所具有的最低蒸气压 p_r，由图8-3知毛细管半径 r 与弯曲液面半径 r_1 的关系，并且水为凹液面

故 $\quad r_1=-\dfrac{r}{\cos\theta}<0\quad$ 则 $\ln\dfrac{p_r}{p_0}=\dfrac{2\sigma M\cdot\cos\theta}{RT\rho r}$

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\times7.18\times10^{-2}\times18.02\times10^{-3}\times0.9526}{8.314\times300.15\times0.997\times10^{3}\times(-2\times10^{-9})}=-0.04954$$

$$p_r=p\times0.609=3.529\times0.609=2.15\text{kPa}$$

(3) 助沸毛细管中空气泡的半径

$$r_1=\frac{r}{\cos\theta}=\frac{2\times10^{-6}}{0.9526}=2.1\times10^{-6}\text{m}$$

若使液面下毛细管内的空气泡产生，则气泡内蒸气压 p 至少应达到外压和气泡所受附加压力之和（此时可忽略水的静压力）

即：

$$p=p_{外}+\Delta p$$

$$p=\left(101.325\times10^{3}+\frac{2\times5.89\times10^{-2}}{2.1\times10^{-6}}\right)\text{Pa}=157.42\text{kPa}$$

由克-克方程，求蒸气压 p 时的沸腾温度

$$\ln\frac{p}{p_1}=-\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{157.42}{101.325}=-\frac{40650}{8.314}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{373.15}\right)$$

$$T=386\text{K}$$

$$\Delta T=386-373=13\text{K}$$

过热温度约13K，显然，欲提高毛细管的助沸效果，防止过热发生，应加大毛细管半径，以增大小气泡半径，减小小气泡所受附加压力。

例14. 292.2 K时丁酸水溶液的表面张力可表示为

$$\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$$

式中 σ_0 为纯水的表面张力；a、b 为常数。

(a) 试求该溶液中丁酸的表面超量 Γ 与浓度 c 的关系式，

(b) 若已知 $a=0.0131\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，$b=19.62\text{dm}^{3}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算 $c=0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Γ 值，

(c) 当丁酸浓度增加到 $bc\gg 1$ 时，问 $\Gamma=?$，设此时表面层上丁酸成单分子层吸附，且排列紧密，试计算液面上丁酸分子的截面积。

分析：(a) 题给公式对 c 求导即得 $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)$，代入吉布斯吸附公式即得 Γ 与 c 的关系式。

(b) 将已知数据代入 Γ 与 c 关系式即可得所求值。

(c) 当丁酸浓度增加到 $bc\gg 1$ 时，$\Gamma=\Gamma_\infty$，再由 $A_\infty=1/\Gamma_\infty N_A$ 求得丁酸分子的截面积。

解：(a)

$$由\ \sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)\ 得\frac{d\sigma}{dc}=-\frac{ab}{1+bc}$$

设丁酸水溶液中丁酸的活度系数近似等于1，则

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=\frac{abc}{RT(1+bc)}$$

(b) 当 $a=0.0131\,N\cdot m^{-1}$，$b=19.62\,dm^3\cdot mol^{-1}$，$c=0.200\,mol\cdot dm^{-3}$ 时

$$\Gamma=\frac{0.0131\times 19.62\times 0.200}{8.314\times 292.2\times(1+19.62\times 0.2)}=4.30\times 10^{-6}\,mol\cdot m^{-2}$$

$$(c)\ 当\ bc\gg 1\ 时\quad \Gamma=\frac{a}{RT}=\frac{0.0131\,N\cdot m^{-1}}{8.314\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 292.2\,K}=5.39\times 10^{-6}\,mol\cdot m^{-2}$$

表面超量与浓度无关，表明已达饱和吸附，此时丁酸在表面层的浓度远远大于体相内的浓度，故 Γ 值已非常接近单位表面上丁酸的总物质量，即 $\Gamma=\Gamma_\infty$

所以，每个丁酸分子的截面积为

$$A_\infty=\frac{1}{\Gamma_\infty N_A}=\frac{1}{5.39\times 10^{-6}\times 6.022\times 10^{23}}=3.08\times 10^{-19}\,m^2$$

例 15. BET 公式为

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\frac{p}{p_0}$$

在什么情况下可以还原为兰格缪尔公式 $V=V_mbp/(1+bp)$？如何解释？

解：在 $p\ll p_0$ 的情况下，$p_0-p\approx p_0$，$1-p/p_0\approx 1$，BET 公式：

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_mC}\left(1-\frac{p}{p_0}\right)+\frac{p}{V_mp_0}$$

$$可简化为\qquad \frac{p}{Vp_0}=\frac{1}{V_mC}+\frac{p}{V_mp_0}\qquad \frac{p}{V}=\frac{p_0}{V_mC}+\frac{p}{V_m}$$

$$令\frac{C}{p_0}=b\quad 则\ V=V_m\frac{bp}{1+bp}$$

即 BET 公式还原为兰格缪尔公式。因 $p\ll p_0$ 时，可认为被吸附的分子间没有相互作用，且为单分子所吸附，与推导兰格缪尔公式和基本假设一致。

例 16. 设溶质在溶液中的吸附服从兰格缪尔吸附等温方程式：

$$\Gamma=\frac{ac}{(1+bc)}$$

该溶液表面张力 σ 与溶液浓度 c 之间应为何种关系？

解：由吉布斯吸附等温式

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=\frac{ac}{1+bc}\qquad 即\ d\sigma=-aRT\frac{dc}{1+bc}$$

因为 $c=0$ 时，$\sigma=\sigma_0$，σ_0 为纯溶剂表面张力，则

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -aRT\int_0^c \frac{dc}{1+bc} \quad 所以 \quad \sigma - \sigma_0 = -\frac{aRT}{b}\ln(1+bc)$$

令 $A = \frac{aRT}{b}$，此关系为：$\sigma = \sigma_0 - A\ln(1+bc)$

例 17. D_2 在 Fe 催化剂表面上发生解离吸附，试通过推导指示，吸附达平衡时，下列各式中哪个正确？

(1) $\theta = \frac{bp}{1+\sqrt{bp}}$　(2) $\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1+\sqrt{bp}}$　(3) $\theta = \frac{bp}{\sqrt{1+bp}}$　(4) $\theta = \frac{bp}{\sqrt{1+\sqrt{bp}}}$

提示：$D_2 + 2S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2DS$

解　$k_1 p(1-\theta)^2 = k_{-1}\theta^2 \quad \frac{k_1}{k_{-1}}p = \left[\frac{\theta}{1-\theta}\right]^2 = bp \quad \frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{bp}$

$$\theta = \sqrt{bp} - \theta\sqrt{bp} \quad \theta = \frac{\sqrt{bp}}{1+\sqrt{bp}}$$

(2) 正确

例 18. 已知水的表面张力 $\sigma = (75.64 - 0.00495T/K)\times 10^{-3}\,N\cdot m^{-1}$，试计算在 283K、$p^\ominus$ 下可逆地使一定量的水的表面积增加 $10^{-4}\,m^2$（设体积不变）时，系统的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG、Q 和 W。

解：

$\Delta G = W = \sigma\Delta A_s = 74.24\times10^{-3}\,N\cdot m^{-1}\times10^{-4}\,m^2 = 74.24\times10^{-7}\,J$

$\Delta S = -\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p = 4.95\times10^{-6}\,N\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}\times10^{-4}\,m^2 = 4.95\times10^{-10}\,J\cdot K^{-1}$

$Q = T\Delta S = 1.401\times10^{-7}\,J$

$\Delta U = \Delta H = Q + W = 74.24\times10^{-7}\,J + 1.401\times10^{-7}\,J = 75.64\times10^{-7}\,J$

$\Delta A = \Delta G = 74.24\times10^{-7}\,J$

例 19. 298.2 K 时用一机械小薄片快速削去稀肥皂水的极薄的表面层 $3.00\times10^{-2}\,m^2$，这样得到 $2.00\times10^{-6}\,m^3$ 溶液，发现其中肥皂含量为 $4.013\times10^{-5}\,mol$，而同体积的本体溶液中肥皂含量为 $4.00\times10^{-5}\,mol$，请作某些合理假设，计算该溶液的表面张力，已知 298.2K 时，纯水的表面张力 $\sigma_0 = 0.0718\,N\cdot m^{-1}$。

分析：对于题给溶液，可假设 σ 和 c 成直线关系，据此关系可用 σ 和 σ_0 表示 $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$，而 $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T$ 可由吉布斯等温方程式求出，于是得解。

解：根据已知条件，知表面超量

$$\Gamma = \frac{n_2 - n_1}{A} = \frac{(4.013-4.000)\times10^{-5}\,mol}{3.00\times10^{-2}\,m^2} = 4.33\times10^{-6}\,mol\cdot m^{-2}$$

假设在如此稀的溶液中，表面张力 σ 与肥皂浓度呈线性关系 $\sigma = \sigma_0 + bc$，式中 σ_0 为纯水的表面张力，b 为常数。由上式得 $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T = b$，代入吉布斯方程

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T = -\frac{bc}{RT}$$

由前面假设关系式得：

$$b_c = \sigma_0 - \sigma$$

$$\Gamma = \frac{\sigma_0 - \sigma}{RT}$$

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma RT = 0.718\text{N}\cdot\text{m}^{-1} - 4.33\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298.2\text{K}$$

$$= 0.0611\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

例 20. 将0.012 dm^3 浓度为 0.020mol·dm^{-3}的 KCl 溶液和 0.100dm^3 浓度为 0.0050mol·dm^{-3}的 $AgNO_3$ 溶液混合以制备溶胶，写出这个溶胶的胶团式。若在上述等体积溶胶中，分别加入相同摩尔数的 KCl、$CaSO_4$、Na_3PO_4 三种电解质，哪种电解质易于使溶胶发生聚沉。

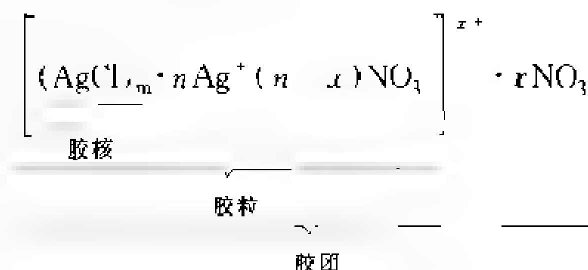
分析：先求出每种盐的物质的量，再根据生成胶核的反应式得到何种盐过量，然后，即可推知胶团的结构。

解: KCl 物质的量 = (0.020mol·dm^{-3}) × 0.012dm^3 = 2.4 × 10^{-4}mol

$AgNO_3$ 物质的量 = (0.0050mol·dm^{-3}) × 0.100dm^3 = 5.0 × 10^{-4}mol

生成胶核的反应式为: KCl + $AgNO_3$ = AgCl + KNO_3

由反应式知，两种盐为等摩尔反应，故知 $AgNO_3$ 过量，根据"与溶胶粒子中某一组分相同的离子优先被吸附"的规律，Ag^+ 首先吸附在 AgCl 胶核上，故胶团式为：



Na_3PO_4 易于使 AgCl 正溶胶发生聚沉，胶粒带正电，扩散层中过剩的异电离子为 NO_3^-，因此，对溶胶起聚沉作用的是电解质中与异电离子有相同电荷的离子即负价离子，对相同浓度的负价离子中，价数越高其聚沉能力越大。

8.4 习　　题

1. 以下说法对吗?

(1) 只有在比表面很大时，才能明显地看到表面现象，所以系统表面增大是表面张力产生的原因。

(2) 比表面吉布斯函数是指恒温、恒压下，当组成不变时，可逆地增大单位表面积，系统所增加的吉布斯函数，表面张力则是指表面单位长度上存在的使表面张紧的力，所以，比表面吉布斯函数与表面张力是两个根本不同的概念。

(3) 过饱和蒸气之所以能够存在，是因为新生成的微小液滴具有很大的比表面吉布斯函数。

(4) 单分子层吸附只能是化学吸附，多分子层吸附只能是物理吸附。

(5) 在吉布斯吸附等温式中，Γ 为溶质的吸附量，它随溶质（表面活性物质）的加入量的增加而增加，并且，当溶质达到饱和时，Γ 达最大值。

(6) 表面活性物质是指那些加入到溶液中，可以降低表面张力的物质。

(7) 比表面能就是单位表面上的分子所具有的能量。

(8) 溶胶与真溶液一样是均相系统。

(9) ζ 电位的绝对值总是大于热力学电位的绝对值。

2. 选择题

(1) 一定体积的水，由一个大水球分散成许多小水滴时，以下物理量保持不变的有哪些？增加的有哪些？减小的有哪些？

a. 表面吉布斯函数　　b. 表面张力　　c. 液面上的附加压力

d. 饱和蒸汽压　　e. 比表面　　f. 对玻璃的润湿性

(2) 水可以在固体上铺展，界面张力为 σ_{g-l}、σ_{l-s} 和 σ_{g-s} 间的关系是：

a. $\sigma_{g-l}+\sigma_{g-s}>\sigma_{l-s}$　　b. $\sigma_{g-s}-\sigma_{l-s}>\sigma_{g-l}$

c. $\sigma_{g-l}+\sigma_{l-s}>\sigma_{g-s}$　　d. $\sigma_{g-l}-\sigma_{l-s}>\sigma_{g-s}$

(3) 下列说法不正确的有：

a. 任何液面都存在表面张力；

b. 平面液体没有附加压力；

c. 弯曲液面的表面张力方向指向曲率中心；

d. 弯曲液面的附加压力指向曲率中心。

(4) 27℃ 时，$r=3\times10^{-7}$m 的 $CaSO_4$ 微粒与大颗粒 $CaSO_4$ 在水中的溶解度分别为 $18.20\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$ 和 $15.33\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$，$CaSO_4$ 的密度为 $2960kg\cdot m^{-3}$，则 27℃ 时固体 $CaSO_4$ 与水的界面张力为：

a. $2.38N\cdot m^{-1}$　　b. $1.21N\cdot m^{-1}$　　c. $1.0N\cdot m^{-1}$　　d. $2.0N\cdot m^{-1}$

(5) 水在某毛细管内上升高度为 h，若将此管垂直地向水深处插下，露出水面以上的高度为 $h/2$，则：

a. 水会不断冒出

b. 水不流出，管内液面凸起

c. 水不流出，管内凹液面的曲率半径增大为原先的 2 倍

d. 水不流出，管内凹液面的曲率半径减小为原先的一半

(6) 设反应 $CaCO_3(s)=CaO(s)+CO_2(g)$ 已达平衡，在其他条件不变的情况下将 $CaCO_3$ 进一步粉碎，则平衡

a. 向左移动　　b. 向右移动　　c. 不移动　　d. 不能确定

(7) 将带正电的 $Fe(OH)_3$ 溶胶与带负电的 Sb_2S_3 溶胶混合，结果是：

a. 发生聚沉

b. 不聚沉

c. 聚沉与否取决于搅拌速度

d. 聚沉与否取决于正负电量是否接近相等

(8) 溶胶与大分子溶液相比，以下各性质不同的有：

a. 粒子大小

b. 相数

c. 热力学稳定性

d. 渗透压

e. 丁达尔效应

f. 通过半透膜的能力

h. 对电解质的稳定性

(9) 若胶粒为吸附带电，则胶粒带电多少决定于紧密层中

a. 被吸附离子的多少

b. 过剩异电离子的多少

c. 被吸附离子与过剩异电离子个数之差的大小

(10) 由 $AgNO_3$ 和 KCl 生成 AgCl 负溶胶的胶粒是指：

a. $(AgCl)_m \cdot nCl^-$

b. $(AgCl)_m \cdot nAg^+$

c. $[(AgCl)_m \cdot nCl^-, (n-x)K^+]^{x-}$

d. $[(AgCl)_m \cdot nAg^+, (n-x)NO_3^-]^{x+}$

3. 填空

(1) 如图 8-4 所示，往液体①的表面滴一滴与其完全不互溶的液体②，两种液体对空气③的表面张力分别为 σ_{13} 和 σ_{23}，两种液体间的界面张力为 σ_{12}，液体②在液体①上铺展的条件为：__________

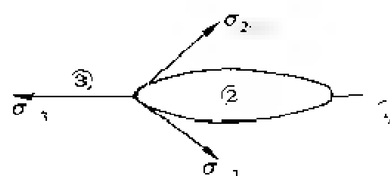


图 8-4

(2) 空气中有一球型肥皂泡，其半径为 r_1，则泡内附加压力 Δp_1 = ________，在肥皂水中有一球形肥皂泡，其半径为 r_2，则泡内附加压力 Δp_2 = ________。

(3) 如图 8-5 所示，平面上（水不润湿）有一大水滴和一小水滴，用玻璃罩罩上，并充入饱和水蒸气，过一段时间后，大水滴将变________，小水滴将变________。

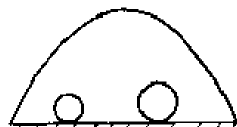


图 8-5

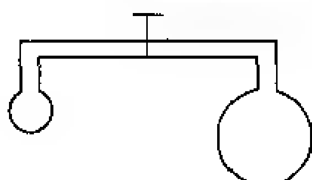


图 8-6

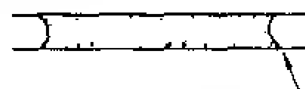


图 8-7

(4) 碳酸钙分解时大颗粒的分解压较小颗粒的分解压________。

(5) 如图 8-6 所示，在旋塞两端各有一个肥皂泡，一大一小，打开旋塞，大泡将变______，小泡将变________

(6) 图 8-7 所示，毛细管内装有少量能润湿毛细管的液体，若在箭头处加热，则管内液体将向________移动。

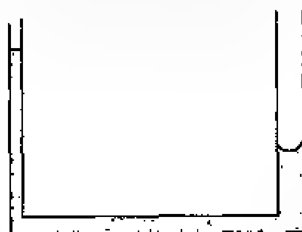


图 8-8

(7) 图 8-8 所示，密度为 $800kg \cdot m^{-3}$ 的液体装入一 U 形管内，该液体能完全润湿管壁（$\cos\theta = 1$），U 形管一端半径为 0.05cm，另一端为 0.2cm，两端弯月面高度差为 2.50cm，则该液体的表面张力为________。

(8) 表面活性物质加入到溶液中，引起表面张力的变化 $d\sigma/da$ ______，所产生的吸附是________吸附

(9) 若液体在玻璃毛细管中上升，则附加压力 Δp ________

(10) 用同一毛细管插入液体 1 和液体 2 中，液体在毛细管内上升的高度分别为 h_1 和 h_2，已知液体 1 的 ρ 和 σ 为液体 2 的两倍，且接触角不变，则 h_1 和 h_2 的关系为＿＿＿＿。

(11) 表面活性剂加入到液体中，使液体的表面张力＿＿＿＿，这是由于表面活性剂分子在界面层＿＿＿＿所致。

(12) 胶体系统的三个基本的特征是＿＿＿＿。

(13) 胶体粒子在电场中运动的现象称为＿＿＿＿，介质运动为＿＿＿＿，因胶体粒子沉降引起的电势差称为＿＿＿＿，因介质运动引起的电势差称为＿＿＿＿。

(14) 两个充满浓度 $0.0001\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ KCl 溶液的容器之间有一个 AgCl 多孔塞，孔中充满了 KCl 溶液，在两边接一直流电源，这时＿＿＿＿向＿＿＿＿极移动，这是＿＿＿＿现象。

(15) $0.001\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 KCl 溶液 100ml 与 $0.1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 $AgNO_3$ 溶液 10ml 混合制得的溶胶，其胶团结构为＿＿＿＿，用 NaCl、$BaSO_4$、$ZnCl_2$ 作聚沉剂时，聚沉能力最大的是＿＿＿＿。

(16) 加入电解质可以使 ζ 电势反号，这是因为＿＿＿＿。

(17) 粒子在重力场中达沉降平衡时，粒子的半径越小，则粒子浓度降低一半需要的高度越＿＿＿＿。

4. (1) 1g 汞分散为直径等于 $0.07\mu m$ 的微粒，试求其表面积和比表面积，已知汞的密度 $\rho=13.6\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$。

(2) 293K 时汞的表面张力 $\sigma=0.485\mathrm{J\cdot m^{-2}}$，求在此温度及 $p^\ominus$ 下，将半径 $r_1=1\mathrm{mm}$ 的汞滴分散成半径 $r_2=10^{-5}\mathrm{m}$ 的微小汞滴至少需要消耗多少功？

5. 300.2 K 时水的饱和蒸汽压为 352kPa，密度为 $\rho=997\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，表面张力 $\sigma=0.0718\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，若水滴为圆球形，试计算在该温度下比表面积为 $10^7\mathrm{m^{-1}}$ 和 $10^9\mathrm{m^{-1}}$ 的水滴上的饱和蒸汽压。

6. 290.2 K 时，大颗粒的1,2-二硝基苯在水中的溶解度为 $5.90\times10^{-3}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，已知1,2-二硝基苯固体的密度为 $1.57\times10^3\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，与溶液的界面张力为 $0.0257\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，试计算颗粒半径为 $5.00\times10^{-9}\mathrm{m}$ 的1,2-二硝基苯在水中溶解度。

7. 20℃时，水的表面张力为 $72.75\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，汞的表面张力为 $483\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，汞和水的表面张力为 $375\times10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，试判断 (a) 水能否在汞的表面上铺展开？(b) 汞能否在水的表面上铺展开？

8. 正丁醇的蒸气骤冷至0℃开始凝结，此时正丁醇的过饱和蒸气压 p 与正丁醇在 0℃的饱和蒸气压 p_0 之比为 4，已知0℃时正丁醇的表面张力为 $0.0261\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，密度 $\rho=1000\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，求此过饱和蒸气所凝成的液滴半径。

9. CO 在 90K 时被云母吸附的数据如下（V 已换算到标准状况）

p/Pa	1.755	1.400	6.040	7.266	10.55	14.12
$V\times10^{[illegible]}$/cm³	[illegible].05	1.3	1.63	1.68	[illegible].78	[illegible].83

(a) 试由兰格缪尔吸附等温式求 V_m 和 a 的值？

(b) 计算被饱和吸附的总分子数？

(c) 假定云母的总表面积为 $0.624\mathrm{m^2}$，试计算饱和吸附时，吸附剂表面上被吸附分子的

密度（单位体积上的分子数）为多少？此时每个吸附分子占有多少表面积？

10. 200℃时测定氧在某催化剂上的吸附作用，当平衡压力为 100kPa 和 1000kPa 时，每克催化剂吸附氧的量分别为 2.5 cm^3 和 4.2cm^3（已换算成标准状况），试求氧的饱和吸附量

11. 298.2 K 时，乙醇水溶液的表面张力符合下列公式

$$\sigma/N\cdot m^{-1}=0.072-5.00\times10^{-4}a+4.00\times10^{-4}a^2$$

式中 a 为活度，试计算 $a=0.500$ 时的表面超量

12. 在极稀溶液中证明：(1) $\sigma=\sigma_0-bc$，式中 c 为溶液浓度，σ_0 和 σ 分别为浓度为 0 及浓度为 c 时的表面张力，(2) $\pi a=RT$，其中 $\pi=\sigma_0-\sigma$ 为表面压力，$a=1/\Gamma$ 为 1mol 吸附质分子所占据的表面积

13. 在新生成的$Fe(OH)_3$沉淀中加入少量 $FeCl_3$ 会有什么现象？为什么？若再加入硫酸盐溶液，又会产生什么现象？为什么？

14. 什么是 ξ 电势？它与热力学电势有什么区别？

15. 为什么 ξ 电势的数值可以衡量溶胶的稳定性？

16. 胶体在热力学上是不稳定的系统，为什么能长期存在？

17. 江河入海处为什么容易形成三角洲？

18. 制备 AgI 溶胶时，三支烧杯中分别盛有 25ml、0.016mol·dm^{-3}的 $AgNO_3$ 溶液，分别加入 0.005mol·dm^{-3}的 NaI 溶液 60ml、80ml 和 100ml。

(1) 三种不同加入量的烧杯中各有什么现象？

(2) 写出溶胶的胶团结构。

(3) 溶胶中加入直流电压，胶体粒子如何运动？

19. 在两个充有0.001 mol·dm^{-3}KCl 溶液的容器之间，有一个 AgCl 多孔塞，塞中充满 KCl 溶液，在多孔塞的两侧放两个电极，并接在直流电源上，溶液将向什么方向流动？如果用 $AgNO_3$ 溶液代替 KCl 溶液，溶液流动的方向会不会发生变化？

20. 某溶胶100 ml，分别加入下列溶液使溶胶聚沉，所需加入最少量是 1mol·dm^{-3}NaCl 溶液 100ml，0.005mol·$dm^{-3}$$Na_2SO_4$ 溶液 625ml，0.003mol·$dm^{-3}$$Na_3PO_4$ 溶液 40ml，试求各电解质的聚沉值，并判断该溶胶胶粒带什么电？

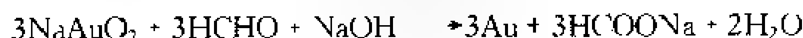
21. 使胶体聚沉的方法有哪些？

22. Sb_2S_3 溶液的稳定剂是 H_2S，试写出胶团结构，以 NaCl、$BaCl_2$、$CuSO_4$ 作聚沉剂时，聚沉能力最大的是什么？

23. 在碱性溶液中用 HCHO 还原 $HAuCl_4$制备金溶胶：



$$HAuCl_4+5NaOH\longrightarrow NaAuO_2+4NaCl+3H_2O$$



$$3NaAuO_2+3HCHO+NaOH\longrightarrow 3Au+3HCOONa+2H_2O$$

这里 $NaAuO_2$ 是稳定剂，写出胶团结构式并指出金胶粒的电泳方向

24. 当等体积的0.08 mol·dm^{-3}KI 和 0.1mol·$dm^{-3}$$AgNO_3$溶液制备 AgI 溶胶时，下述电解质的聚沉能力的强弱顺序如何？

(a) $CaCl_2$　　(b) NaCN　　(c) Na_2SO_4　　(d) $MgSO_4$

25. 制备硫化砷溶胶，采用在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体，生成 As_2S_3 溶胶，已知 H_2S 能离解为 HS^- 和 H^+，且过量

(1) 指出胶粒的带电符号；

2　写出溶胶的胶团结构式；

(3) 若用 LiCl、NaCl、$CaCl_2$、$AlCl_3$四种电解质使溶胶聚沉，排列出聚沉能力大小的次序。

26. 某溶胶在下列电解质作用下发生聚沉，所测聚沉值如下：

$c[Al(NO_3)_3]$ 0.095mmol·dm^{-3}　$c(MgSO_4)$ 0.81mmol·dm^{-3}　$c(KCl)$ 49.5mmol·dm^{-3}

(1) 试确定溶胶胶粒的带电符号；

(2) 计算所给电解质的聚沉能力比。

8.5　参考答案

1. (1) 错。表面张力产生的原因是处于表面层的分子与处于内部的分子的受力情况不一样。(2) 错。二者既有区别又有联系。(3) 错。新生成的微小液滴有很高的比表面，因而有很高的吉布斯函数。(4) 错。(5) 错。达到饱和吸附时，不一定达到饱和浓度。(6) 错。能显著降低表面张力的物质才称为表面活性物质。(7) 错　(8) 错。溶胶是多相系统。(9) 错。

2. (1) 不变的有 b、f，增加的有 a、c、d、e，减小的无；(2) b；(3) c；(4) b；(5) c；(6) b $CaCO_3$粉碎后，表面积增大，化学势增高；(7) d；(8) b、c、e、h；(9) c；(10) c。

3. (1) σ_{12}　σ_{13}　$\sigma_{23}<0$；(2) $\frac{4\sigma}{r_1}$、$\frac{2\sigma}{r_2}$；(3) 大，小；(4) 小；(5) 大，小；(6) 左；(7) 65.3×10^{-3}N·m^{-1}　$h_1-h_2=\frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right)$；(8) <，上；(9) <0；(10) 相等；(11) 迅速降低，定向排列；(12) 高度分散性、多相性和热力学不稳定性；(13) 电泳、电渗、沉降电势、流动电势；(14) 介质，负极，电渗　(15) $\{[Ag(I)_m nAg^+ (n-x)NO_3^-]^{x+} xNO_3^-$，$BaSO_4$ (16) 反号离子进入紧密层。(17) 越大

4. (1) 设 1g 汞的体积为 V，在数值上 $V=\frac{1}{\rho(cm^3)}$，1g 汞分散为半径为 $r=3.5\times10^{-6}$cm 的微小汞粒数为 $n=\frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3}=\frac{3}{4\rho\pi r^3}$，总面积 $A=n\times4\pi r^2=\frac{3}{\rho r}=6.30m^2$；比表面积 $A_0=\frac{A}{V}=A\rho=8.57\times10^7m^{-1}$；(2) 要先算出表面积增加了多少，$A_1=4\pi r_1^2$，$A_2=n(4\pi r_2^2)$，$n$ 为分散后的微小汞液滴 $n=\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$，所以 $A_2=4\pi r_1^2\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$，需要消耗的功至少为 $W=\sigma(A_2-A_1)=4\pi r_1^2\left[\left(\frac{r_1}{r_2}\right)-1\right]=0.609J$，此为可逆过程作功数值，实际过程中消耗的功当大于此值

5. $A_0=\frac{A}{V}=\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3}=\frac{3}{r}$

$A_{01}=10^7m^{-1}$时，$r_1=3\times10^{-7}$m，$A_{02}=10^9m^{-1}$时，$r_2=3\times10^{-9}$m，由开尔文公式 $\ln\frac{p_1}{p_0}=\frac{2\sigma M}{RT\rho r_1}=3.488\times10^{-3}$，所以 $p_1=1.0035p^\ominus=3541$Pa，同理 $p_2=e^{0.3488}p^\ominus=5002$Pa

6. $RT\ln\frac{c_r}{c_0}=\frac{2\sigma M}{\rho r}$；$c_r=9.31\times10^{-3}$mol·$dm^{-3}\approx9.31\times10^{-3}$mol·$kg^{-1}$；$S=Mc_r=1.56\times10^{-3}$

7. (a) $S=\sigma$(汞) $-\sigma$(水) $-\sigma$(汞-水) $=0.0352$N·m^{-1}；水能在汞的表面上铺展开，(b) $S=\sigma$(水) $-\sigma$(汞) $-\sigma$(汞-水) $=-0.785$N·m^{-1} <0；汞不能在水的表面上铺展开。

8. $\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho RTr}$；$r=1.22\times10^{-9}$m。

9. (a) 兰格缪尔吸附等温式 $\frac{p}{V}=\frac{1}{V_m a}+\frac{1}{V_m}p$　(1)

由实验数据可得不同平衡压力 p 时的 $\frac{p}{V}$ 值如下：

p/Pa	0.755	1.400	6.040	7.266	10.55	14.12
$\frac{p}{V}\times10^{-7}$/Pa·m^{-3}	0.7.9	1.077	3.706	4.325	5.927	7.716

利用式（1）对上述数据作线性拟合，得：直线斜率 $\frac{1}{V_m}=5.248\times10^{6}m^{-3}$；直线截距 $\frac{1}{V_m a}=4.014\times10^{6}Pa\cdot m^{-3}$；$V_m=1.91\times10^{-7}m^3$ $a=1.31Pa^{-1}$；（b）被饱和吸附的总分子数为 $\frac{V_m}{0.0224m^3\cdot mol^{-1}}\times N_A=5.13\times10^{18}$；（c）被吸附分子的表面密度为，$\frac{被吸附分子总数}{云母总表面积}=8.22\times10^{18}m^{-2}$，每个被吸附分子占有的表面积为，$\frac{云母总表面积}{被吸附分子总数}=1.22\times10^{-19}m^2$

10. 设 O_2 在催化剂上的吸附服从兰格缪尔吸附等温式，则 $\Gamma=\Gamma_\infty\frac{bp}{1+bp}$；$2.5m^3=\Gamma_\infty\frac{b\times100kPa}{1+b\times100kPa}$；$4.2cm^3=\Gamma_\infty\frac{b\times1000kPa}{1+b\times1000kPa}$；两式联立解得 $\Gamma_\infty=4.543cm^3$

11. 由公式得 $\frac{d\sigma}{da}=(-5.00\times10^{-4}+4.00\times10^{-4}a)N\cdot m^{-1}$；当 $a=0.5$ 时，根据吉布斯吸附公式：$\Gamma=-\frac{a}{RT}\frac{d\sigma}{da}=6.05\times10^{-8}mol\cdot m^{-2}$

12. （1）在一定温度下 σ 是 c 的函数即 $\sigma=f(c)$，将其在 $c=0$ 处展开为泰勒级数 $\sigma=f(0)+\frac{f'(0)}{1!}c+\frac{f''(0)}{2!}c^2+\cdots\cdots$

因溶液极稀 $c\rightarrow0$，故可忽略 c 的高次项，令 $f'(0)=b$，即得所证：$\sigma=\sigma_0+bc$

（2） $\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}=-\frac{c}{RT}b=\frac{\sigma_0}{RT}-\frac{\sigma}{RT}$，$\pi a=RT$

13. 加入少量 $FeCl_3$ 沉淀会溶解，生成 $Fe(OH)_3$ 溶胶，若再加入硫酸盐溶液，由于电解质的加入，反号离子进入紧密层，使 ξ 电势降低，胶粒之间静电斥力降低，又重新生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀

14. ξ 电势是滑动面处相对于溶液本体的电势差，电解质的加入对 ξ 电势影响较大，热力学电势是固体表面相对于溶液本体的电势差，受外加电解质影响较小。

15. 溶胶能稳定存在的最重要原因是胶粒之间存在静电排斥力而阻止胶粒聚沉，ξ 电势越大，静电排斥力，所以 ξ 电势的数值可以衡量溶胶的稳定性。

16. 溶胶能稳定存在有以下的原因，①胶粒带电，胶粒之间存在静电排斥力，而阻止胶粒聚沉；②胶粒在介质分子作用下不停的运动；③胶粒与溶剂之间的溶剂化稳定作用。

17. 因海水中含有大量电解质，与河水相遇时，使其中的胶粒聚沉，时间一长便形成了三角洲

18. （1）由题给数据计算得出，第一只烧杯中 $AgNO_3$ 过量，第二只烧杯中 $AgNO_3$ 与 NaI 物质的量相等，第三只烧杯中 NaI 过量。因此第一只烧杯和第三只烧杯生成 AgI 溶胶，第二只烧杯生成 AgI 沉淀（2）第一只烧杯中溶胶胶团的结构为 $[(AgI)_m nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+}\cdot xNO_3^-$，第三只烧杯中胶团的结构为 $[(AgI)_m nI^-(n-x)Na^+]^{x-}\cdot xNa^+$。（3）第一只烧杯胶粒向阴极移动、第三只烧杯中胶粒向阳极移动

19. 由于 AgCl 表面选择吸附 Cl^-，使介质带正电，所以溶液向负极流动。若用 $AgNO_3$ 溶液代替 KCl 溶液，AgCl 表面则选择性吸附 Ag^+，使介质带负电，溶液将向正极移动。

20. 各电解质的聚沉值分别为：$c(NaCl)=0.5mol\cdot dm^{-3}$；$c(Na_2SO_4)=4.3\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$，$c(Na_3PO_4)=1.8\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$；由计算可以看出 NaCl 聚沉值最大，$Na_3PO_4$ 的聚沉值最小，即 NaCl 的聚沉能力最小。Na_3PO_4 的聚沉能力最大，可看出该溶胶带正电。

21. 使溶胶聚沉的方法有加入电解质，加入少量的高分子溶液或两种带相反电荷的溶胶相互聚沉

22. H_2S 在溶液中离解为 H^+ 和 HS^-，所以 Sb_2S_3 溶液的胶团结构为 $[(Sb_2S_3)_m nHS^-(n-x)H^+]^{x-}\cdot$

xH^+ 由于胶粒带负电，聚沉能力最大的是 $BaCl_2$。

23. 胶核$(Au)_m$优先吸附与其有共同组成的AuO_2^-，因此金溶胶的胶团结构式为$[(Au)_m \cdot nAuO_2^- \cdot (n-x)Na^+]^{x-} \cdot xNa^+$，金胶粒带负电荷，故电泳时向正极方向移动。

24. 由于$AgNO_3$过量，故形成带正电的AgI胶粒$[(AgI)_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+}$，因此负离子对胶粒聚沉起主要作用，并且电价越高的负离子其聚沉能力越强，阳离子价数越高，聚沉能力越弱，因此题给各电解质聚沉能力的顺序为$Na_2SO_4 > MgSO_4 > NaCl > CaCl_2$。

25. (1) 生成As_2S_3溶胶的化学反应为 $2H_3AsO_3$(稀溶液) $+ 3H_2S \rightarrow As_2S_3$(溶胶) $+ 6H_2O$(l)，胶核选择性吸附与它有相同元素的离子HS^-，所以As_2S_3溶胶胶粒带负电。(2) 胶团结构表达式为：$[(As_2S_3)_m \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$。(3) 因胶粒带负电，扩散层中过剩异电离子为$H^+$，因此对溶胶起聚沉作用的是电解质中与异电离子有相同电荷的离子即正离子，正离子中价数愈高，则聚沉能力愈大，所以$AlCl_3$最大，$CaCl_2$次之，对正离子为一价的NaCl与LiCl比起来，由感胶离子序对一价正离子聚沉能力$Na^+ > Li^+$，因带同样电荷离子半径愈小，水化作用则较大，使聚沉能力下降，所以对所给四种电解质聚沉能力的次序为$AlCl_3 > CaCl_2 > NaCl > LiCl$。

26. (1) 此溶胶带负电。因使溶胶发生聚沉作用电解质浓度$Al(NO_3)_3$最小，电解质对溶胶有聚沉作用的主要是正价离子，离子价数高，所用电解质浓度则小，所以溶胶胶粒带负电。(2) 因聚沉能力等于聚沉值的倒数，所以电解质聚沉能力比为：$KCl : MgSO_4 : Al(NO_3)_3 = \frac{1}{49.5} : \frac{1}{0.81} : \frac{1}{0.095} = 0.2021 : 1.2346 : 10.5261 = 1 : 61 : 521$

第 9 章　化学动力学

9.1　主要内容辨析

9.1.1　质量作用定律

基元反应的速率与反应物浓度的幂乘积成正比，其中各浓度的幂指数为反应方程式中相应组分的化学计量系数，质量作用定律仅适用于基元反应。

9.1.2　速率方程的确定

速率方程一般可近似归纳为如下幂函数形式：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} \cdots \quad \alpha + \beta + \cdots = n$$

速率方程的确定就是确定 k 和 n，关键是确定级数，有了级数就可以确定速率常数 k。确定级数的方法很多，都是根据各级反应的特征。

（1）微分法对于速率方程可用通式表达时：

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{\alpha}$$

取对数可得：

$$\lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \lg k_A + n \lg c_A$$

反应 T 一定时，k_A、n 均为常数，以 $\lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)$ 对 $\lg c_A$ 作图，所得直线斜率即为级数。

a. 对时间的级数 n_t

其中 $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)$ 是通过测定恒温下不同 t 时之 c_A，作 $c_A \sim t$ 曲线，再求出不同 c_A 处相应的切线斜率 $\left(\frac{dc_A}{dt}\right)$。有了 n 就可求 k。此种方法确定的级数称为对时间的级数，因由斜率确定 n 时，反应时间是不同的。

b. 对浓度的级数 n_c

为了避免副反应或产物对反应速率的干扰，常采用初浓度法，即取若干个不同的 c_{A_0}，测出若干套 $c \sim t$ 数据，绘出若干条 $c \sim t$ 曲线，在每条曲线 c_{A_0} 处求出相应的斜率 $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0}$，然后以 $\lg\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0}$ 对 $\lg c_{A_0}$ 作图，所得直线斜率即为组分 A 的级数。此种方法确定的级数称为对浓度的级数。

对于无干扰因素的反应，以上两种方法测得的级数是相同的；对于有干扰因素的反应，则两种级数往往不同，比较两种级数有助于分析反应的机理。

若速率方程为 $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = k_A c_A^{\alpha} c_B^{\beta} c_C^{\gamma} \cdots$，可用隔离法确定各组分的级数。即除一种待测反应物例如 A 外，其余或保持大量过剩，或保持浓度不变，则在反应过程中其余组分的浓度

可视为常数，因而速率方程为 $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)=k_A c_B^{\beta} c_C^{\gamma} c_A^{\alpha}=k c_A^{\alpha}$，可求得 α，每一反应物均可依次按上述方法求取级数。

(2) 积分法　根据速率方程的积分式以确定反应级数的方法称为积分法。

a. 试差法

(a) 代入试差法

将各组分 c_A－t 实验数据代入不同级数的积分式中，计算 k_A 值，若 α 级反应的积分式求得各 k_A 值彼此很接近，则反应级数即为 α 级。

(b) 作图试差法

将所测 c_A－t 数据分别按各级反应相应的特征直线关系作图，看哪种级数的图成直线关系，即为该反应的级数。

试差法一般适用于整数级数。

b. 半衰期法

此法只适用于速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A^n$ 的形式

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}} \quad \text{或} \quad t_{\frac{1}{2}}=\frac{B}{c_{A_0}^{n-1}} \quad (B\text{ 为比例系数，}n\neq 1)$$

两边取对数可得

$$\lg t_{\frac{1}{2}}=\lg B+(1-n)\lg c_{A_0}$$

若有两个不同初浓度 c_{A_0} 和 c_{A_0}' 的半衰期为 $t_{\frac{1}{2}}$ 和 $t_{\frac{1}{2}}'$，则 $n=1+\dfrac{\lg\frac{t_{1/2}'}{t_{1/2}}}{\lg\frac{c_{A_0}}{c_{A_0}'}}$，若有多组数据，则可用作图法，以 $\lg t_{\frac{1}{2}}$ 对 $\lg c_{A_0}$ 作图，所得直线斜率 $m=1-n$，可求得 n，半衰期法可适用于整数级数，也可适用于分数级数。

9.1.3　典型复合反应

不是经过简单的一步就直接完成，而是通过生成中间产物，由许多步来完成的反应称为复合反应。复合反应的速率方程式不符合质量作用定律。典型复合反应有对峙反应（或称可逆反应）、平行反应、连串（连续）反应。

9.1.4　链反应

有一类化学反应，在反应过程中包含了自由基的生成和消失，只要用任何方法使反应一旦开始，就会像链条的一环接一环那样连续自动地进行下去，直到被其他反应步骤所中断为止，这类反应称为链反应。链反应一般包括下面三个阶段：①链引发，借助于光照、加热或加入引发剂，使反应物的分子断裂产生自由基；②链传递，自由基与反应物分子发生反应，在此过程中有旧自由基消失的同时产生新自由基，从而使反应继续进行下去；③链终止，两个自由基复合为分子，自由基销毁，因而反应链不再延续。

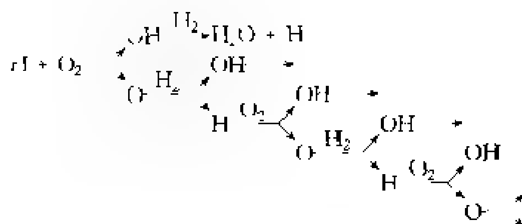
高分子化合物的聚合反应，石油的热裂解、烃类氧化以及无机气体的合成，如氯化氢合成等都是链反应的例子。链反应速率受反应器材料特性的影响，这是链反应的特征之一。

链反应可分为直链反应和支链反应两大类，在直链反应中，在链传递过程的每一步基元反应中，消失和产生的自由基数目相同，各步反应连接起来形如直线。在支链反应中，每一

步基元反应所产生的自由基数目比消失的要多，链传递过程中形如枝杈状，例如 H_2 和 O_2 的爆炸反应就是支链反应。

链引发：$H_2 \longrightarrow 2H$

链传递：



链终止：OH + 器壁 $\longrightarrow$ 自由基销毁

H + 器壁 $\longrightarrow$ 自由基销毁

9.1.5 阿累尼乌斯方程

阿累尼乌斯方程是一个表明温度对反应速率常数影响的经验公式，其微分式为

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

当 E_a 为常数时，其不定积分式为：$\ln k = -\dfrac{E_a}{RT} + 常数$

定积分式为：$\ln\dfrac{k_2}{k_1} = -\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$ 或写成指数形式为：$k = A\cdot e^{-E_a/RT}$

式中 k 为反应速率常数，T 为用热力学温标表示的反应温度，R 为摩尔气体常数，E_a 和 A 都是与反应物种有关的常数，阿累尼乌斯称 E_a 为活化能，是反应分子（或活化分子）的能量和分子平均能量的差值。A 称为指前因子或频率因子，从分子运动理论对基元反应进行分析时，发现 A 与分子间每秒内的碰撞次数或分子内某一化学键的振动频率有关。E_a 和 A 的数值均可从实验求得。

E_a 实际上是总包反应的活化能，又称为阿累尼乌斯活化能。

9.1.6 特殊反应动力学

特殊反应包括溶液中的反应、多相反应、光化反应和催化反应等。

对于在溶液中进行的反应主要应注意以下几点。

(1) 在溶液中进行的反应，因为反应物分子和产物分子的扩散作用的活化能一般比分子碰撞进行反应的活化能要小得多，所以扩散作用不会影响反应的速率。

(2) 有一类在气相或溶液中都能进行的反应，若在溶液中进行时，溶剂与反应物分子没有显著的作用，其反应速率基本相同。

(3) 有些在溶液中进行的反应，溶剂对反应速率有显著的影响，如介电常数比较大的溶剂不利于离子间的化合反应，极性大的溶剂有利于反应产物比反应物极性大的反应，还有溶剂化的影响和原盐效应，这种影响是极复杂的问题，迄今尚没研究得很清楚。

对于光化学反应则要注意它与热化学反应的区别。

(1) 对有用功为零的热反应的进行，总是使系统的吉布斯函数降低，但许多光化学反应却是使系统的吉布斯函数增加。

(2) 与热反应不同，光化学反应不能用一般热力学平衡常数来表达平衡时系统的组成，其平衡组成与所用光的波长和强度有关。

(3) 热反应的活化能来源于分子的碰撞，而光化反应的活化能来源于光能。

(4) 热反应的速率温度系数大，而光化反应的速率温度系数较小，有时速率几乎与温度无关。

催化反应可以分为均相催化和多相催化。还可以根据催化剂的类型分为酸碱催化、络和催化、酶催化、金属催化、氧化物催化等。

9.2 主要公式及适用条件

9.2.1 化学反应速率的定义式： $v=\frac{1}{V}\cdot\frac{d\xi}{dt}$

式中 v 是任意化学反应 $0=\sum_B\nu_B B$ 的反应速率，V 是反应系统的体积，$\frac{d\xi}{dt}$ 是反应进度随时间的变化率。所以反应速率是指单位时间内在单位体积中反应进度的变化。v 的常用单位为 $mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$，对于等容反应：$v=\frac{1}{V}\cdot\frac{d\xi}{dt}=\frac{1}{V\nu_B}\cdot\frac{dn_B}{dt}=\frac{1}{\nu_B}\cdot\frac{dc_B}{dt}$

其中 c_B 为 B 的浓度，ν_B 是 B 的化学计量数，式中 v 的值与 B 选用哪种物质无关，但与反应方程式的写法有关。

对于反应 $aA+bB\longrightarrow yY+zZ$ 有

$$v=-\frac{1}{a}\frac{dc_A}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{dc_B}{dt}=\frac{1}{y}\frac{dc_y}{dt}=\frac{1}{z}\frac{dc_z}{dt}$$

$$=\frac{k_A}{a}=\frac{k_B}{b}=\frac{k_Y}{y}=\frac{k_Z}{z}$$

其中 k_A、k_B、k_Y、k_Z 为反应速率常数。

9.2.2 简单级数反应的动力学方程及其特征

(1) 零级反应

微分式：$-\frac{dc_A}{dt}=k_A$

积分式：$c_{A_0}-c_A=k_A\cdot t$

直线关系：c_A 对 t 作图为一直线

半衰期：$t_{\frac{1}{2}}=\frac{c_{A_0}}{2k_A}$

k 的单位：[浓度]·[时间]$^{-1}$

反应由纯 A 开始且初始浓度为 c_{A_0}，c_A 为任意时刻 t 时 A 的浓度。

(2) 一级反应

微分式：$-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A$

积分式：$\lg\frac{c_{A_0}}{c_A}=k_A t$

直线关系：$\ln c_A$ 对 t 作图为一直线

半衰期：$t_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln 2}{k_A}$

k 的单位：[时间]$^{-1}$

(3) 二级反应

a 如果只有一种反应物，或有两种反应物，但初始浓度比等于计量系数之比：

微分式： $-\frac{dc_A}{dt}=k_A \cdot c_A^2$

积分式： $\frac{1}{c_A}-\frac{1}{c_{A_0}}=k_A \cdot t$

直线关系： $\frac{1}{c_A}$对 t 作图为一直线

半衰期： $t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k_A \cdot c_{A_0}}$

k 的单位：[浓度]$^{-1}$·[时间]$^{-1}$

b. 如果有两种反应物，且初始浓度比不等于计量系数之比，其计量系数 $a=b=1$，

微分式： $-\frac{dc_A}{dt}=k \cdot c_A \cdot c_B$

积分式： $\frac{1}{c_{A_0}-c_{B_0}}\ln\frac{c_{B_0}(c_{A_0}-x)}{c_{A_0}(c_{B_0}-x)}=kt \qquad (c_{A_0}\neq c_{B_0})$

直线关系： $\ln\frac{c_{B_0}(c_{A_0}-x)}{c_{A_0}(c_{B_0}-x)}$对 t 作图为一直线

k 的单位：[浓度]$^{-1}$·[时间]$^{-1}$

(4) n 级反应

如果只有一种反应物，或由若干种反应物，但初始浓度比等于计量系数比：

微分式： $-\frac{dc_A}{dt}=k \cdot c_A^n \qquad (n\neq 1)$

积分式： $\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{c_A^{n-1}}-\frac{1}{c_{A_0}^{n-1}}\right)=kt$

直线关系： $\frac{1}{c_A^{n-1}}$对 t 作图为一直线

半衰期： $t_{\frac{1}{2}}=\frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)\cdot c_{A_0}^{n-1}}$

k 的单位：[浓度]$^{1-n}$·[时间]$^{-1}$

9.2.3 复杂反应的动力学方程及特征

(1) 对峙反应

1-1级对峙反应：$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 速率方程的微分式为：

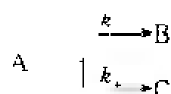
$$-\frac{dc_A}{dt}=k_1 \cdot c_A-k_2 \cdot c_B$$

若反应由纯 A 开始，则速率方程的积分式为：

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=(k_1+k_2)t$$

其中 x 表示反应时刻为 t 时产物的浓度，x_e 表示反应达到平衡时产物的浓度。正逆反应速度常数之比等于平衡常数，即$\frac{k_1}{k_2}=K_c$

(2) 平行反应 1-1级平行反应



速率方程的微分式为：

$$-\frac{dc_A}{dt}=(k_1+k_2)c_A$$

若反应由纯A开始，则速率方程的积分式为：

$$\ln\frac{c_{A_0}}{c_A}=(k_1+k_2)t$$

在反应过程中，产物B和C的浓度始终保持以下关系：

$$\frac{c_B}{c_C}=\frac{k_1}{k_2}$$

（3）连续反应

1-1级连续反应，$A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}C$，若反应从纯A开始

则：$c_A=c_{A_0}e^{-k_1t}$

$$c_B=\frac{k_1c_{A_0}}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$$

$$c_C=c_{A_0}\left(1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right)$$

若两个速率常数 k_1 和 k_2 相差不太大，则反应过程中中间产物B的浓度存在极大值。具有极大值的反应时间为：

$$t_{max}=\frac{\ln(k_1/k_2)}{k_2-k_1}\quad 此时c_B的极大值为：c_{B,max}=c_{A_0}\left[\frac{k_2}{k_1}\right]^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$$

9.2.4 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响主要是影响 k 值，可用Arrhenius表示

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$$

其指数形式为 $k=k_0e^{-\frac{E_a}{RT}}$，其中 E_a 是活化能，k_0 为指前因子。

上述公式还可写作 $$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+\ln k_0$$

若温度 T_1 和 T_2 时的速率常数分别为 k_1 和 k_2，则此式为 $\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

此式常用于由一个温度下的速率常数计算另一个温度下的速率常数。

实验表明，对于一般化学反应，在温度变化不超过100K的情况下，Arrhenius能较好地符合实际情况，当温差进一步增大时，开始出现偏差，当温度变化超过500K时，公式不再适用

9.2.5 碰撞理论的计算公式

（1）碰撞数

单位时间单位体积内分子A和B的碰撞次数称为碰撞数 Z_{AB}

$$Z_{AB}=\pi(r_A+r_B)^2\cdot\left(\frac{8\pi k_BT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}n_An_B$$

式中 r_A、r_B 为硬球气体分子A和B的半径；k_B 为玻尔兹曼常数，μ 为A、B分子的折合质量；n_A、n_B 分别为单位体积内分子A和B的个数

（2）有效碰撞分数

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

式中 q 为有效碰撞分数；E_c 为临界能，单位为 $J \cdot mol^{-1}$，对于指定的反应，E_c 是与温度无关的常数。

（3）碰撞反应的速率常数

$$k = L(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

它适用于双分子气相反应 A＋B ⟶ P，式中 k 为反应速率常数，L 为 Avogadro 常数。上式中的临界能 E_c 与活化能 E_a 的关系为：

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

由此可知，在一般情况下，即活化能不很小且反应温度不很高的条件下，E_c 与 E_a 近似相等。

9.2.6 过渡状态理论的艾林公式

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot L \cdot \frac{q_{\neq}^*}{q_A^* \cdot q_B^*} \cdot e^{-E_0/RT}$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数；h 为普朗克常数；L 为 Avogadro 常数；q_A^*、q_B^* 分别为 A、B 分子单位体积的配分函数；$q_{\neq}^*$ 为分离出一个振动自由度后活化络合物分子的单位体积的配分函数；E_0 为 0K 时反应的活化能

公式的适应条件为双分子反应。

艾林方程热力学表达式为

$$k = \frac{k_B T}{hc^{\ominus}} e^{\frac{\Delta S_{\neq}^{\ominus}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\neq}^{\ominus}}{RT}}$$

式中 $\Delta S_{\neq}^{\ominus}$，$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$分别为活化熵、活化焓。

9.2.7 量子效率

$$\varphi = N_r / N_a = n_r / n_a$$

式中 N_r 和 N_a 分别代表发生反应的分子数和被吸收的光子数；n_r 和 n_a 分别为发生反应的物质的量和吸收的光子的物质的量。

9.3 例题解析

例 1. 有一反应 $mA \longrightarrow nB$ 是一个简单反应，其动力学方程为：

$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^m$，$c_A$ 单位是 $mol \cdot dm^{-3}$

（1）k 的单位是什么

（2）写出以$\frac{dc_B}{dt}$表达反应速度的动力学方程及其和上述方程之间的关系。

（3）分别写出当 $m=0$，$m=1$ 和 $m \neq 1$ 时，k 的积分表达式。

答：（1）若时间的单位用秒，则 k 的单位是 $s^{-1} \cdot dm^{3(m-1)} \cdot mol^{1-m}$

（2）$\frac{1}{n}\frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{m}\frac{dc_A}{dt} = \frac{k}{m}c_A^m = k' c_A^m$

(3) $m=0$ $\quad -\mathrm{d}c_A = k\mathrm{d}t \quad k = \frac{1}{t}(c_{A_0} - c_A)$

$m=1 \quad -\frac{\mathrm{d}c_A}{c_A} = k\mathrm{d}t \quad k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_{A_0}}{c_A}$

$m \neq 1 \quad -\frac{\mathrm{d}c_A}{c_A^m} = k\mathrm{d}t \quad \frac{1}{m-1}(c_A^{1-m} - c_{A_0}^{1-m}) = kt$

或 $k = \frac{1}{t(m-1)}(c_A^{1-m} - c_{A_0}^{1-m})$

例 2. 有些反应的 $\ln k - 1/T$ 曲线发生弯折，可能是什么原因？

答： 这需要对所讨论的反应进行具体分析。一般说来，可能有以下三种原因。

(1) 虽然 Arrhenius 理论把指前因子 A 和活化能 E_a 都视为常数，但实际上这两个参数都与温度有关。根据碰撞理论

$$k = L(r_A + r_B)^2 \cdot \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= A \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= A' \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

A 称为碰撞频率因子，A′ 为与温度无关的常数。

将上式取对数对 T 求导得

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{E_c}{RT^2} = \frac{\frac{1}{2}RT + E_c}{RT^2}$$

与 Arrhenius 对比

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT} \qquad E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$$

E_c 是临界能与温度无关，E_a 应与温度有关。温度不太高 $E_c \gg \frac{1}{2}RT$，$E_a \approx E_c$，所以一般可认为 E_a 与 T 无关，$\ln k$ 对 $1/T$ 作图，在温度不太宽的范围内可得一直线，只是在温度很高时才逐渐偏离直线。

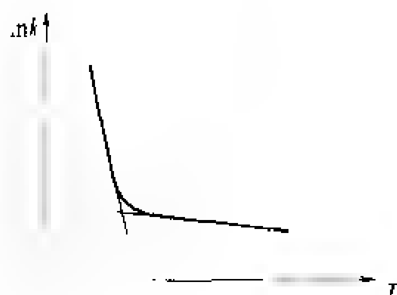


图 9-1 $\ln k - \frac{1}{T}$ 曲线的弯折

(2) 反应由两个或多个基元反应构成，其中一个或一部分反应的活化能比较小，另一个或一部分反应的活化能比较大，且两者差别较为明显，对于这类反应就会出现如图 9-1 所示情况。在低温范围活化能小的基元反应占主导地位，高温范围活化能大的反应占优势。在中温区曲线发生弯折，一般说来，低温范围曲线斜率总是比较小，对于复杂反应，此曲线斜率反应了总反应表观活化能的大小，它不但取决于各基元反应活化能数值的大小，还取决于他们在表观活化能表达式内的符号（正或负）。

(3) 如果反应体系内同时包含均相和复相反应，也会出现如图 9-1 所示的弯折。这是因为复相反应可降低反应活化能，在低温时占优势；而均相反应的活化能相对比较高，在高温时起主要作用。

最后，还要指出引起直线弯折的另一类原因，那就是温度变化很大时，反应机理本身有可能发生变化。

例 3. 为什么有的化学反应速率具有负温度系数，即温度升高，反应速率反而下降？

答： 少数复杂反应有这种现象，这类反应往往包括快速平衡步骤和其后的速率控制步骤，其中快速平衡步骤是放热显著的反应，例如 NO 的氧化反应和苯的光氯化反应等。现以 NO 氧化反应为例说明如下：$2NO + O_2 = 2NO_2$

其速率方程为 $\dfrac{dc(NO_2)}{dt} = kc^2(NO)\cdot c(O_2)$

反应历程分作两步：$NO + NO \overset{K}{\rightleftharpoons} N_2O_2$　（快）

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k'} 2NO_2 \quad （慢）$$

按速度控制步骤近似法有：

$$\frac{dc(NO_2)}{dt} = 2k'c(N_2O_2)c(O_2) = 2k'K_c c^2(NO)c(O_2) = kc^2(NO)c(O_2)$$

式中 $K_c = \dfrac{c(N_2O_2)}{c^2(NO)}$，$k = 2k'K$，对 $k = 2k'K_c$ 取对数，再对 T 微商得：

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln k'}{dT} + \frac{d\ln K_c}{dT} \quad 而 \quad \frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2} \quad 所以 \quad \frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_a'}{RT^2} + \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

$$E_a = E_a' + \Delta_r U_m$$

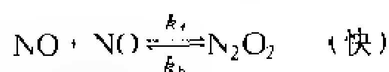
E_a 是总反应的表观活化能，E_a' 是速度控制步骤的活化能。E_a' 肯定是正值，可是由 NO 复合为中间物 N_2O_2 是一个放热很多的反应，即 $\Delta_r U_m$ 是一个较大的负值，$|\Delta_r U_m| > E_a'$，故表观活化能 E_a 为负值，总反应速率呈现负温度系数。

例 4. 已知构成复杂反应的各基元步骤的微分速率方程，如何求得复杂反应的总速率方程？

答： 除了比较简单的几种典型复杂反应（对峙反应、平行反应、连串反应），由于数学上的困难，对于绝大多数复杂反应，一般不可能由各步历程的微分速率方程精确导出总速率方程，通常有两种近似方法可供考虑：速度控制步骤近似法和稳态近似法。

速度控制步骤近似法也称平衡近似法，适用于下述反应历程：先有一个或几个可逆反应组成，它们在大部分时间内接近平衡态；随后有一个相对慢的速度控制步骤；再后依次接着一个或几个快速反应。对这类反应，可令反应总速率等于速度控制步骤速率，使问题得到简化。

稳态近似法又称静态法，它假设在诱导期（出现可察觉量的最后产物之前的一段反应时间）之后，反应中间物的生成速率基本上等于它的分解速率，以致保持了几乎不变的稳态浓度。以 NO 的氧化反应为例。





按稳态近似法有　$\dfrac{dc(N_2O_2)}{dt} = k_f c^2(NO) - k_b c(N_2O_2) - kc(N_2O_2)c(O_2) = 0$

由此得

$$c(N_2O_2)=\frac{k_f c^2(NO)}{k_b+k'c(O_2)}$$

于是

$$\frac{dc(NO_2)}{dt}=2k'c(N_2O_2)c(O_2)=\frac{2k'k_f c^2(NO)c(O_2)}{k_b+k'c(O_2)}=\frac{kc^2(NO)c(O_2)}{1+k''c(O_2)}$$

式中

$$k=\frac{2k'k_f}{k_b}=2k'K,\quad k''=\frac{k'}{k_b}$$

由于 $k' \ll k_b$，$k'' \ll 1$ 所以近似有

$$\frac{dc(NO_2)}{dt}=kc^2(NO)c(O_2)$$

与速度控制步骤近似法结果一致。

对于一个给定已知历程的复杂反应，可以应用这两个近似法中的某一个或两个，也可能两者都不适用。近年来，已出现了对多步历程的微分方程作数值积分的计算机程序，不用任何假设，这种程序的运算结果表明，稳态近似法有时可能导致大错，实际应用时要加以注意。

例 5. 根据 Lindemann 提出的单分子反应碰撞理论，从反应物到产物要经过不止一步的历程，那么还算是基元反应吗？还可称之为单分子反应吗？

答： Lindemann 解释单分子反应 A ——→B（+C）的历程是



$$A+M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^*+M \qquad (1)$$



$$A^* \xrightarrow{k_2} B\ (+C) \qquad (2)$$

式中 M 可以是另一个 A 分子、或产物分子，或存在于体系中的其他分子，但不出现于总的反应式中。

式（1）表示的正逆反应基本上成平衡；单分子式（2）是速控步骤，所以总反应速率

$$r=\frac{d[B]}{dt}=k_2[A^*] \qquad (3)$$

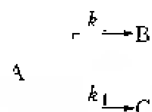
用稳态近似法可以求出活性分子的浓度$[A^*]$，代入式（3）得到：

$$r=\frac{k_1k_2[A]\cdot[B]}{k_{-1}[M]+k_2}$$

从表面上看，反应 A ——→B（+C）由式（1）所组成的步骤 1 和 −1 以及由式（2）所代表的步骤 2 共三个步骤所组成，像是复杂反应。然而请注意：步骤 1 和 −1 不产生新的化学物质，因此不是基元化学反应，仅仅是基元物理过程。由单分子 A 生成产物的反应，实际上只包含一个基元化学反应［式(2)］，它的反应物是单分子，故应称作单分子反应。

例 6. 连串反应的特点是中间产物的浓度在反应过程中出现极大值；平行反应如何？会不会有某个产物的浓度在反应过程中出现极大值？

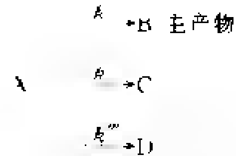
解答： 不少教科书中只提到平行的一级反应，例如



在反应过程中，产物的比例 $\frac{c_B}{c_C}=\frac{k_1}{k_2}$，由此可能产生一种错觉，似乎平行反应产物的生成比例都是保持不变的。对于复杂一些的平行反应，情况其实不一定如此。

让我们来考察这样一种类型的平行反应：由一种反应物同时生成三种不同的产物，这三

个方向的反应级数可以任意假定：



主产物B在三种产物中的瞬时生成分数为

$$\varphi_B(c_A)=\frac{dc_B}{dc_B+dc_C+dc_D}$$

它是反应物浓度 c_A 的函数。将 $\varphi_B(c_A)$ 对 c_A 求极值，就可以回答我们想知道的问题。下面就几种情况分别进行讨论：

(1) 生成B、C、D的三个反应级数相同，这时 $\varphi_B(c_A)=k'/(k'+k''+k''')$ 与级数无关，与 c_A 也无关，在反应过程中保持恒定比例，无极值可言。

(2) 生成B是一级反应，生成C和D分别是零级、二级反应。这时有 $dc_B/dt=k'c_A$，$dc_B=k'c_A dt$，$dc_C/dt=k''$，$dc_C=k''dt$，$dc_D/dt=k'''c_A^2$，$dc_D=k'''c_A^2dt$

则
$$\varphi_B(c_A)=\frac{k'c_Adt}{k'c_Adt+k''dt+k'''c_A^2dt}=\frac{k'c_A}{k''+k'c_A+k'''c_A^2}$$

$$\frac{d\varphi_B(c_A)}{dc_A}=\frac{k'k''-k'k'''c_A^2}{(k''+k'c_A+k'''c_A^2)^2}$$

求极值点，令 $\frac{d\varphi_B(c_A)}{dc_A}=0$，得 $c_A=\pm\sqrt{\frac{k''}{k'''}}$，取正值。

这种情况下，出现主产物极值点的反应物浓度 c_A 仅仅取决于另外两个副反应速率常数的比值。

(3) 生成B是零级反应，生成C、D分别是一级、二级反应。通过上面的简单运算得：

$$\varphi_B(c_A)=\frac{k'}{k'+k''c_A+k'''c_A^2}$$

令 $\frac{d\varphi_B(c_A)}{dc_A}=0$，$c_A=-\frac{k''}{2k'''}$，由于 k''，k''' 都是正数，c_A 得负值，没有实际意义，所以实际上没有B的极值点出现。

(4) 生成B是二级反应，生成C、D分别是零级、一级反应，这时的结果是：

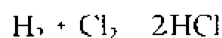
$\varphi_B(c_A)=\frac{k'c_A^2}{k''+k'''c_A+k'c_A^2}$，令 $\frac{d\varphi_B(c_A)}{dc_A}=0$，得 $c_A=\pm\sqrt{-\frac{2k''}{k'''}}$，由于根号内为负数，$c_A$ 得虚数解，表明这种情况下不存在B的极值点。

最后，对以上分析做个小结。

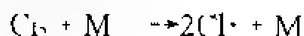
由一种反应物生成三种不同产物的平行反应，如果3个反应的级数相同，则3个产物的比例与这3个反应的速率常数的比例相同，在反应过程中保持不变，与反应物浓度无关；如果3个反应分别为零级、一级、二级，只有一级反应的产物比例在反应过程中才出现极大值。

例7. 为什么半整数级常常出现在链反应中？

答： 半整数级，即 $\frac{1}{2}$ 级的出现是由于在反应历程的起始步骤中包含了分子的离解或裂分。例如反应：

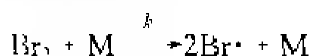


速率方程为 $d[HCl]/dt = k[Cl_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]$，因为反应历程的第一步，即链的引发是：



又如反应 $H_2 + Br_2 = 2HBr$

速率方程为 $\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}}$ 其链的引发步骤是：



不仅是链反应，对于一般的连串反应，如果速控步骤前存在一个分子发生离解或裂分的反应，也可能会有 $\frac{1}{2}$ 级出现。

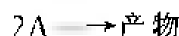
上述分析仅仅指出出现半整数级的必要条件，反过来说却不成立，即起始步骤为分子离解或裂分的反应历程，其总速度率方程未必出现 $\frac{1}{2}$ 级。例如：823～923K 间，在较高压力下，乙烷热分解反应 $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$ 的链引发步骤为 $C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3\cdot$，总速率方程却是 $-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k[C_2H_6]$，表现为一级反应。

例 8. 温度升高时，反应速率增大是由于反应分子间的碰撞频率以及分子能量都增大了，这两个因素对速率增大的贡献比例如何呢？

答： 按照反应速率的碰撞理论，反应速率 $r = -dN/dT = Zq$

式中 N 为单位体积中反应物的分子数，Z 是单位体积内每秒钟碰撞的分子总数，q 是活化分子在总分子数中所占的百分数。q 值反映了能量大于某一临界值（活化能 E_a）的分子比例数。

假设我们考虑恒容条件下的双分子反应



根据分子运动论有

$$Z = 4Nd^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}} = A\ T^{1/2} \tag{1}$$

$$\ln Z = \ln A + \frac{1}{2}\ln T \tag{2}$$

对式（2）两端微分得

$$\frac{dZ}{Z} = \frac{dT}{2T} \tag{3}$$

又根据能量分布的近似公式有

$$q = \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \tag{4}$$

$$\ln q = -\frac{E_a}{RT} \tag{5}$$

对式（5）两端微分得：

$$\frac{dq}{q} = \frac{E_a}{RT^2}dT \tag{6}$$

现在让我们假设反应在 450K 进行，活化能 $E_a = 150kJ\cdot mol^{-1}$，当温度变化不大（升温 10K）时，碰撞频率和运动能量这两个因素对反应速率的影响程度可由以下计算估计：

由式（3）可得近似关系 $\frac{\Delta Z}{Z}=\frac{\Delta T}{2T}=\frac{10}{2\times 450}=1.1\%$

由式（6）可得近似关系 $\frac{\Delta q}{q}=\frac{E_a\Delta T}{RT^2}=\frac{150\times 10^3\times 10}{8.314\times 450^2}=89.1\%$

由此可见，当温度升高10K时，由于分子运动能量的增大，使得活化分子的比例增高近90%，而分子间的碰撞只增加1.1%，两者相差很大。正因为碰撞分子数对温度的变化不敏感，所以Arrhenius公式中的频率因子通常被看作常数。

例9. 由于光子的能量大小不同，当光照射到系统上时，可引起许多不同的作用，下列什么作用不可能发生？

（1）使系统温度升高　　　　　（2）使分子活化

（3）发荧光　　　　　　　　　（4）催化作用

答：应为（4），光照射系统使反应速率加快，不是起催化作用，而是给系统提供能量。

例10. 下列关于催化剂的说法，哪些是正确的？

（1）催化剂不参与化学反应；

（2）能使化学反应大大加速的物质就是催化剂；

（3）催化剂参与了化学反应，而在反应过程中又被重新再生；

（4）催化剂能改变化学反应①机理；②平衡转化率；③活化能；④$\Delta_r G_m^\ominus$；⑤$\Delta_r G_m$；⑥等压反应热；

答：正确的有（3）；（4）①，③；

例11. PH_2 按下式分解 $4PH_2(g)\longrightarrow P_4(g)+4H_2(g)$

600℃时将 PH_2 引入含有惰性气体的容器中，测得总压随时间的变化如下：

t/s	0	60	120	∞
p/kPa	34.984	36.384	36.734	36.850

设分解可以进行完全，求反应级数与速率常数。

[分析] 反应物的数量变化可以用易测量的、与浓度成比例的其他参数，如分压、吸光度、旋光度、折射率等来表示。对于恒温恒容下进行的气相反应，由于反应前后气体的分子数有变化而使总压改变，则可由总压计算反应组分的分压，从而用分压随时间的改变表示反应速率。

解：　　$4PH_2(g)\longrightarrow P_4(g)+4H_2(g)$

$t=0$	p_{A_0}	0	0	$p_0=p_{惰}+p_{A_0}$
$t=t$	$p_{A_0}-\Delta p$	$\Delta p/4$	Δp	$p=p_{A_0}+(\Delta p/4)+p_{惰}$
$t=\infty$	0	$p_{A_0}/4$	p_{A_0}	$p_\infty=(5/4)p_{A_0}+p_{惰}$

$p_\infty-p_0=(1/4)p_{A_0}$，$p_{A_0}=4(p_\infty-p_0)=4\times(36.850-34.984)\text{kPa}=7.464\ \text{kPa}$，$p-p_0=(1/4)\Delta p$，$\Delta p=4(p-p_0)$

$t=60\text{s}$	$\Delta p=5.6\text{kPa}$	$p_A=1.864\text{kPa}$
$t=120\text{s}$	$\Delta p=7.000\text{kPa}$	$p_A=0.464\text{kPa}$

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A_0}}{p_{A_1}}=\frac{1}{60\text{s}}\ln\frac{7.464}{1.864}=0.231\text{s}^{-1}$$

$$k=\frac{1}{t_2}\ln\frac{p_{A_0}}{p_{A_2}}=\frac{1}{120\text{s}}\ln\frac{7.464}{0.464}=0.231\text{s}^{-1}$$

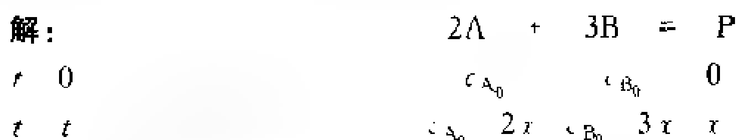
该反应为一级反应。

在一级反应的积分式 $k=\frac{1}{t}\ln\frac{c_{A_0}}{c_A}$ 的有关计算中，可用与反应物浓度成比例的物理量计算，而不必直接测浓度。

例 12. 已知气相反应 $2A+3B=P$ 对反应物 A、B 均为一级，398K 时其比速 $k_2=2.40\times10^{-3}\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$，混合气体在反应开始前的分压比 $p_{A_0}:p_{B_0}=1/3$，总压 $p_0=101.325$ kPa，试求 30min 后 A、B 各反应掉多少？

【分析】反应物的数量变化可以用易测量、与浓度成比例的其他参数来表示。但除一级反应外，其他级数反应的速率常数量纲中均包含浓度，因此，在进行非一级反应的动力学计算时，要注意反映物质数量变化的参数以及具体单位与速率常数是否一致，若不一致就要进行换算，否则不可能得到正确结果。

该反应显然是复杂反应，为求解此题必须先找出反应速率的积分公式，虽然已知条件中给出了初始总压与分压比，但是速率常数中包含了浓度单位，所以物质数量仍以浓度表示较方便。



解：

	$2A$	+	$3B$	=	P
$t=0$	c_{A_0}		c_{B_0}		0
$t=t$	$c_{A_0}-2x$		$c_{B_0}-3x$		x

则 $\frac{dc_P}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_2(c_{A_0}-2x)\cdot(c_{B_0}-3x)$

$$k_2dt=\frac{dx}{(c_{A_0}-2x)\cdot(c_{B_0}-3x)}=\frac{1}{3c_{A_0}-2c_{B_0}}\left(\frac{-2dx}{c_{A_0}-2x}+\frac{3dx}{c_{B_0}-3x}\right)$$

对此积分得：
$$k_2t=\frac{1}{2c_{B_0}-3c_{A_0}}\ln\frac{(c_{B_0}-3x)c_{A_0}}{(c_{A_0}-2x)c_{B_0}}=\frac{1}{2c_{B_0}-3c_{A_0}}\ln\frac{c_B\cdot c_{A_0}}{c_A\cdot c_{B_0}} \tag{1}$$

反应物的初始总浓度为：$c_0=\frac{p_0}{RT}=\frac{101.325}{8.314\times398}=0.0306\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

$$\frac{c_{A_0}}{c_{B_0}}=\frac{p_{A_0}}{p_{B_0}}=\frac{1}{3}$$

所以 $c_{A_0}=\frac{1}{4}c_0=0.00765\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

$c_{B_0}=\frac{3}{4}c_0=0.02295\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

将(1)式转化并代入数据可得：

$$\ln\frac{c_B}{c_A}=(2c_{B_0}-3c_{A_0})k_2\cdot t-\ln\frac{c_{A_0}}{c_{B_0}}$$
$$=(2\times0.02295-3\times0.00765)\times2.40\times10^{-3}\times30\times60-\ln\frac{0.00765}{0.02295}=1.20$$

则，$\frac{c_B}{c_A}=\frac{c_{B_0}-3x}{c_{A_0}-2x}=3.31$ $\qquad x=6.95\times10^{-4}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

于是可求得 30min 后 A 反应掉了 $\frac{2x}{c_{A_0}}=17.2\%$ $\qquad$ B 反应掉了 $\frac{3x}{c_{B_0}}=8.61\%$

例 13. 气相反应 $2NO+H_2\longrightarrow N_2+2H_2O$ 的速率方程为

$$-\frac{dp(NO)}{dt}=k(NO)p^x(NO)p^y(H_2)\qquad 700℃\text{时测得}$$

p_0(NO)/kPa	$p_0(H_2)$/kPa	$-\left[\frac{dp(NO)}{dt}\right]_{t=0}$/Pa·min^{-1}
50.6	20.2	486
50.6	10.1	243
25.3	20.2	121.5

求该反应对 NO 及 H_2 各为几级，并计算 700℃时的速率常数 k(NO)。

［分析］本题速率方程中压力变量有两个，而且是相互独立的，从题给数据中可以发现各组数据间有一个初压力相等或成简单比例，这样就可以从比较中消去一个变量，简化相互关系，从而得出结论。

解：对比第 1、2 组数据

$$\frac{\left(\frac{dp(NO)}{dt}\right)_{t=0,1}}{\left(\frac{dp(NO)}{dt}\right)_{t=0,2}}=\frac{486}{243}=2=\frac{p_{0,1}^x(NO)p_{0,1}^y(H_2)}{p_{0,2}^x(NO)p_{0,2}^y(H_2)}=\left(\frac{p_{0,1}(H_2)}{p_{0,2}(H_2)}\right)^y=\left(\frac{20.2}{10.1}\right)^y=2^y$$

$\therefore y=1$

再对比第 1，3 组数据

$$\frac{\left(\frac{dp(NO)}{dt}\right)_{t=0,1}}{\left(\frac{dp(NO)}{dt}\right)_{t=0,3}}=\frac{486}{121.6}=4=\frac{p_{0,1}^x(NO)p_{0,1}^y(H_2)}{p_{0,3}^x(NO)p_{0,3}^y(H_2)}=\left(\frac{p_{0,1}(NO)}{p_{0,3}(NO)}\right)^x=\left(\frac{50.6}{25.3}\right)^x=2^x$$

$$2^x=4 \qquad x=2$$

可知速率方程为 $\qquad -\frac{dp(NO)}{dt}=k(NO)p^2(NO)p(H_2)$

以任一组数据代入速率方程

$$k(NO)=\frac{-\left(\frac{dp(NO)}{dt}\right)_{t=0}}{p_0^2(NO)p_0(H_2)}$$

$$=\frac{486Pa\cdot min^{-1}}{(50.6\times10^3Pa)^2\times(20.2\times10^3Pa)}=9.4\times10^{-12}Pa^{-2}\cdot min^{-1}$$

例 14. 已知气相反应2 A $\longrightarrow$ B + D 的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物的初压力 p_{A_0} 成反比，且

T/K	p_{A_0}/kPa	$t_{1/2}$/s
900	39.2	1520
1000	48.0	212

(1) 计算 k_A（900K）和 k_A（1000K）；

(2) 计算活化能 E_a；

(3) 1000K 时将 A 放入抽空的容器中，达到 $p_{A_0}=53.3$kPa；

计算到达系统总压 $p_总=64.0$kPa 时所需要的时间。

［分析］由题给条件 $t_{1/2}$ 与初始压力 p_{A_0} 成反比，可知此反应为二级反应，可求出两个温

度下的 k 值，知 k_1、k_2，由公式 $\ln\dfrac{k_2}{k_1}=-\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$ 可求出 E_a，计算到达一定总压所需时间 t，由于 $t=\dfrac{1}{k_A}\left(\dfrac{1}{p_A}-\dfrac{1}{p_{A_0}}\right)$，因此需知 A 在 t 时刻的分压力 p_A，由计量方程可找出 p_A 与 $p_总$、p_{A_0} 之间的关系。

解 (1) 因为 $t_{1/2}$ 与 p_{A_0} 成反比，所以是二级反应

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_Ap_A^2$$

$$k_A=\frac{1}{t_{\frac{1}{2}}p_{A_0}}$$

$$k_A(900K)=\frac{1}{1520s\times 39.2kPa}=16.78\times 10^{-6}(kPa)^{-1}\cdot s^{-1}$$

$$k_A(1000K)=\frac{1}{212s\times 48kPa}=9.82\times 10^{-5}(kPa)^{-1}\cdot s^{-1}$$

(2) 由 $\quad \ln\dfrac{k_2}{k_1}=-\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_2}-\dfrac{1}{T_1}\right)$

得 $\quad E_a=\dfrac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\dfrac{k_A(T_2)}{k_A(T_1)}$

$$=\left(\frac{8.314\times 900\times 1000}{1000-900}\ln\frac{9.82\times 10^{-5}}{16.78\times 10^{-6}}\right)J\cdot mol^{-1}=132.2kJ\cdot mol^{-1}$$

(3)



$$2A \longrightarrow B + D$$

$t=0$ $\quad p_{A_0}$ $\quad 0$ $\quad 0$

$t=t$ $\quad p_A$ $\quad p_{A_0}-p_A$ $\quad (1/2)(p_{A_0}-p_A)$

$$p_总=p_A+p_{A_0}-p_A+(1/2)(p_{A_0}-p_A)=(3/2)p_{A_0}-(1/2)p_A$$

$$p_A=3p_{A_0}-2p_总=3\times 53.3kPa-2\times 64kPa=31.9kPa$$

$$t=\frac{1}{k_A}\left(\frac{1}{p_A}-\frac{1}{p_{A_0}}\right)=\frac{1}{9.82\times 10^{-5}}\left(\frac{1}{31.9}-\frac{1}{53.3}\right)=64s$$

例 15. 在一个体积为 V 的真空容器中，通入 2mol A (g) 和 1mol B (g)，350K 时发生下列反应：$2A(g)+B(g)\rightarrow D(g)$

反应前 $p_总=60kPa$，50min 后反应系统的 $p_总=40kPa$，实验测出此反应的速率方程可表示为 $-\dfrac{dp_B}{dt}=k_B\cdot p_A\cdot p_B$

试求：

(1) k_B 及 150min 时系统的总压力。

(2) 若反应速率用浓度变化表示为 $-\dfrac{dc_B}{dt}=k_{c,B}\cdot c_A\cdot c_B$

则速率常数 $k_{c,B}$ 为若干？

解：(1) 本题为两反应物计量系数不相等的二级反应，应注意各反应物消耗速率及相应的速率常数的关系

因 $\quad n_{A_0}=2mol,\quad n_{B_0}=1mol,\quad n_{A_0}/n_{B_0}=\nu_A/\nu_B$

所以 $\quad n_A/n_B=p_A/p_B=2$

现 $p_{总_0}=60kPa\quad p_{A_0}=40kPa\quad p_{B_0}=20kPa$

$$2A + B \longrightarrow D$$

$t=0$	40kPa	20kPa	0
$t=t$	$40\text{kPa}-2p$	$20\text{kPa}-p$	p

$$-\frac{dp_B}{dt}=\frac{dp}{dt}=k_B(40\text{kPa}-2p)(20\text{kPa}-p)=2k_B(20\text{kPa}-p)^2$$

$$\int_0^p\frac{dp}{(20\text{kPa}-p)^2}=\int_0^t 2k_B\mathrm{d}t \qquad \frac{1}{(20\text{kPa}-p)}-\frac{1}{20\text{kPa}}=2k_Bt$$

已知当 $t=50\text{min}$ 时，总压

$p_{总}=(40\text{kPa}-2p)+(20\text{kPa}-p)+p=(60\text{kPa}-2p)=40\text{kPa}$

所以，此时 $p=10\text{kPa}$

$$k_B=\frac{p}{2t\times20\text{kPa}(20\text{kPa}-p)}=\frac{10\text{kPa}}{2\times50\text{min}\times20\text{kPa}(20\text{kPa}-10\text{kPa})}$$

$$=5\times10^{-4}(\text{kPa})^{-1}\text{min}^{-1}=5\times10^{-7}(\text{Pa})^{-1}\text{min}^{-1}$$

当 $t=150\text{min}$ 时，代入解得 $p=15\text{kPa}$

相应的总压力 $p_{总}=60\text{kPa}-2\times15\text{kPa}=30\text{kPa}$

(2) 除一级反应外，其他级数反应的速率常数 k 均与浓度量纲有关，故本题 k_C 与 k_P 不同。将 $p=cRT$ 代入二级反应速率方程

$$-\frac{dp_B}{dt}=k_{PB}\cdot p_A\cdot p_B=2k_{PB}\cdot p_B^2$$

对比 $-\frac{dc_B}{dt}=k_{CB}\cdot c_A\cdot c_B=2k_{CB}\cdot c_B^2$

得 $k_{CB}=k_{PB}RT$

$=5\times10^{-7}(\text{Pa})^{-1}\text{min}^{-1}\times8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times350\text{K}$

$=1.455\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}=1.455\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

例16. 673.15 K 时反应 $NO_2(g)\rightarrow NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 经实验证明可以进行完全，并且是一个二级反应（产物 NO、O_2 对反应速率无影响）以二氧化氮消失表示的反应速率常数 k 与热力学温度 T 之间的关系为

$$\lg k=-\frac{25600}{4.575T/\text{K}}+8.80 \qquad k\text{ 的单位为 dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(1) 若在 673.15K 时，将压力为 2.666×10^4Pa 的二氧化氮通入一反应器，使之发生上述反应。试计算反应器中的压力达到 3.200×10^4Pa 所需时间。

(2) 试求出此反应的表观活化能 E_a 及指前因子 A

解：(1) $T=673.15$K 时

$$\lg k=-\frac{25600}{4.575\times673.15}+8.80=0.487$$

$k=3.07\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=3.07\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

据题意，恒容下 673.15K 进行下列单向反应，令 p_x 为 t 时刻 NO_2 压力的降低值，将反应进行中在不同时刻 t 各物质的分压及浓度归结如下：

	$NO_2(g)$ →	$NO(g)$ +	$\frac{1}{2}O_2(g)$
$t=0$ 时的分压	2.666×10^4Pa	0	0

t 时分压　　$2.666\times10^4\text{Pa}-p_x$　　p_x　　$\frac{1}{2}p_x$

t 时体积摩尔浓度　$(2.666\times10^4\text{Pa}-p_x)/RT$　　p_x/RT　　$\frac{1}{2}p_x/RT$

t 时体系总压 $2.666\times10^4\text{Pa}-p_x+p_x+\frac{1}{2}p_x=3.200\times10^4\text{Pa}$

$$p_x=1.068\times10^4\text{Pa}$$

由于反应是二级的，且产物及 NO 及 O_2 对反应速率无影响，因此上述反应的速率方程为 $-\frac{d[NO_2]}{dt}=k[NO_2]^2$

即
$$-\frac{d\left(\frac{2.666\times10^4\text{Pa}-p_x}{RT}\right)}{dt}=k\left[\frac{2.666\times10^4\text{Pa}-p_x}{RT}\right]^2$$

$$\frac{dp_x}{(2.666\times10^4\text{Pa}-p_x)^2}=\frac{k}{RT}dt$$

积分上式得：
$$\frac{p_x}{(2.666\times10^4\text{Pa}-p_x)\times2.666\times10^4\text{Pa}}=\frac{kt}{RT}$$

$$\therefore t=\frac{p_xRT}{2.666\times10^4\text{Pa}(2.666\times10^4\text{Pa}-p_x)k}$$

$$=\frac{1.068\times10^4\text{Pa}\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{2.666\times10^4\text{Pa}(2.666-1.068)\times10^4\text{Pa}}\times\frac{673.15\text{K}}{3.07\times10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}}=45.7\text{s}$$

（2）表观活化能为 $E_a=RT^2\frac{d\ln k}{dT}=2.303RT^2\times\frac{25600}{4.575T^2}=107.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由于 $k=Ae^{-E_a/RT}$ 的对数形式为 $\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$ 与所给关系式比较即得 $\lg A=8.80$，$\therefore A=6.31\times10^8\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。

例 17. 反应：$A\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B$ 正逆反应均为一级反应，已知

若反应由纯 A 开始，则速率方程的积分式为：

$$\lg\frac{k_1}{s^{-1}}=-\frac{2000}{T/K}+4.0\qquad \lg\frac{k_{-1}}{s^{-1}}=\frac{2000}{T/K}-4.0$$

反应开始时 $c_{A_0}=0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$　$c_{B_0}=0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 试求：

（1）逆反应的活化能　　（2）400K 反应 10s A、B 的浓度

（3）400K 平衡时 A 和 B 的浓度

［分析］（1）求逆反应的活化能，要知道逆反应的速率常数 k_{-1} 与温度间的关系，此关系式题中没给出，但可利用已给的两关系式求出，活化能即可求得。

（2）求某时刻 t 时某物质的浓度需用动力学方程，所以必须建立动力学方程

反应：
$$A\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B$$

$t=0$　　c_{A_0}　　c_{B_0}

$t=t$　　$c_{A_0}-x$　　$c_{B_0}+x$

$$\frac{dx}{dt}=k_1(c_{A_0}-x)-k_{-1}(c_{B_0}+x)$$

其中 k_1、k_{-1} 可由 k 与 T 的关系式求得，把 k_1、k_{-1}、t 代入上式可求出 x，进而可得 c_A、c_B

(3) 对于对峙反应，反应达平衡时，反应物随时间的变化率等于零，即 $dx/dt=0$，$k_1(c_{A_0}-x_e)=k_{-1}(c_{B_0}+x_e)$

求得 x_e，可得平衡时 A、B 的浓度

解：1)

$$\lg\frac{k_1}{s^{-1}}=-\frac{2000}{T/K}+4.0 \qquad (1)$$

$$\lg\frac{k_{-1}}{k_{-1}}=-\frac{2000}{T/K}-4.0 \qquad (2)$$

式(1)－式(2)得：$\lg\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{4000}{T/K}+8.0$

$$E=4000\times8.314\times2.303\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=76.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 由 k 与 T 的关系，在 400K 求得 $k_1=0.1\text{s}^{-1}$、$k_{-1}=0.01\text{s}^{-1}$将 k_1、k_{-1}代入

$$\frac{dx}{dt}=k_1(0.5-x)-k_{-1}(0.5+x)$$

$$\frac{dx}{dt}=0.1(0.5-x)-0.01(0.5+x)=0.00495-0.11x$$

移项积分 $$\int_0^x\frac{dx}{0.0495-0.11x}=\int_0^t dt$$

$$\ln\frac{0.0495}{0.0495-0.11x}=0.11t$$

将 $t=10\text{s}$ 代入上式得 $x=0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$c_A=0.5-0.3=0.2\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$
$$c_B=0.05+0.3=0.35\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(3) 平衡时$\frac{dx}{dt}=0$

$$k_1(0.5-x_e)=k_{-1}(0.05+x_e)$$

将 k_1、k_{-1}代入上式得 $x_e=0.45\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$c_{Ae}=0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \qquad c_{Be}=0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

例 18. 已知气相反应：$A+B\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}C+D$ 的速率方程为

$$-\frac{dp_A}{dt}=k_1p_A\left(\frac{p_B}{p_C}\right)^{\frac{1}{2}}-k_{-1}p_D\left(\frac{p_C}{p_B}\right)^{\frac{1}{2}}$$

300K 时 $k_1=0.2\text{min}^{-1}$，$k_{-1}=0.1\text{min}^{-1}$，反应焓变 $\Delta_rH_m^{\ominus}=41.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，且当温度升高 10℃ 时 k_1 增大 1 倍，求：

(1) 300K 的标准平衡常数 $K^{\ominus}$

(2) 正逆反应的活化能 E_a

(3) $c_{A_0}=c_{B_0}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 当 A 的平衡转化率为 80% 的温度。

[分析] (1) 对一级对峙反应，$k_1/k_{-1}=K^{\ominus}$，知 k_1、k_{-1}，平衡常数 $K^{\ominus}$可求。

(2) 对正反应，已知两个温度下的速率常数 $k_1(T_1)$、$k_1(T_2)$，利用 Arrhenius 公式的定积分式$\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=-\frac{E_1}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$可求 E_1。对于等容反应 $E_1-E_{-1}=\Delta U_m$，$\Delta U_m\approx\Delta H_m$，

所以正逆反应的活化能 E_1、E_{-1} 可求。

(3) 知某温度 T 下 A 的平衡转化率，可求出该温度下的标准平衡常数 $K^\ominus(T)$，已知 $K^\ominus(T_1)=K^\ominus(300\text{K})$ 和 $\Delta_r H_m$，利用化学反应的等压方程式 $\ln\frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)}=-\frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$，可求出温度 T_2。

解： (1) 300K 时可逆反应的标准平衡常数为：$K^\ominus=k_1/k_{-1}=0.2/0.1=2$

(2) 对正反应 $k_1(310\text{K})/k_1(300\text{K})=2$

$$E_1=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=\frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times300\text{K}\times310\text{K}}{310\text{K}-300\text{K}}\ln2=53.594\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E_{-1}=E_1-\Delta U_m=E_1-\Delta H=(53.594-41.6)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=11.994\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $c_{A_0}=c_{B_0}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

A 的转化率为 80% 时，$K^\ominus(T)=0.8^2/0.2^2=16$　　$K^\ominus(300\text{K})=2$

$$\ln\frac{K^\ominus(T)}{K^\ominus(300\text{K})}=-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{300\text{K}}\right)$$

$$\ln\frac{16}{2}=-\frac{41600\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{300\text{K}}\right)$$

解得 $T=360\text{K}$

例 19. 醋酸高温裂解制双乙烯酮，副反应生成甲烷



$$CH_3COOH \xrightarrow{k_1} CH_2{=}CO+H_2O \tag{1}$$



$$CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_4+CO_2 \tag{2}$$

已知 1189.2K 时，$k_1=4.65\text{s}^{-1}$　$k_2=3.74\text{s}^{-1}$ 试计算：

(a) 99%醋酸反应需要的时间？

(b) 1189.2K 时，乙烯酮的最高产率（Y_{max}），应如何提高选择性？

解： 此题是由一种反应物以不同的反应速率生成不同产物的一级平行反应，已知两个速率常数 k_1、k_2，求达到一定转化率所需时间，先建立动力学方程。

设 x 和 y 分别代表乙烯酮和甲烷在时间 t 时的浓度，a 为醋酸的起始浓度，反应(1)、反应(2)的速率方程为：

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x-y) \tag{3}$$

$$\frac{dy}{dt}=k_2(a-x-y) \tag{4}$$

$$\frac{d(x+y)}{dt}=(k_1+k_2)(a-x-y) \tag{5}$$

积分式(5)得

$$t=\frac{1}{k_1+k_2}\ln\frac{a}{a-x-y} \tag{6}$$

(a) 将 $x+y=0.99a$ 代入式(6)可求得

$$t=\frac{1}{(4.65+3.74)\text{s}^{-1}}\ln\frac{a}{0.01a}=0.549\text{s}$$

(b) 将 $x/y=k_1/k_2=4.65/3.74$ 与 $x+y=0.99a$ 联立，可求得

$x=0.549a \qquad y=0.441a$

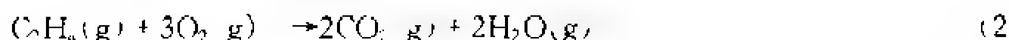
$Y_{max}=0.549a/0.99a=55.5\%$

由于主副反应 k 值相差不大，说明两反应的活化能相近，故改变温度不足以提高乙烯酮在产品中的含量。惟有选择适当的催化剂，降低主反应的活化能 E_a，使 k 增大才有可能提高选择性。

例 20. 已知乙烯氧化制环氧乙烷可发生下列两个反应：



$$C_2H_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow C_2H_4O(g) \tag{1}$$



$$C_2H_4(g)+3O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)+2H_2O(g) \tag{2}$$

其热力学数据（298K）如下

	$C_2H_4O(g)$	$C_2H_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus$/kJ·mol^{-1}	−13.1	68.1	−394.4	−228.6

当在银催化剂上研究上述反应时，得到反应（1）与反应（2）的反应级数完全相同，$E_{a_1}=63.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$E_{a_2}=82.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$C_2H_4O$ 进一步氧化的速率可以被控制得极小。

试从热力学和动力学观点讨论乙烯氧化生产环氧乙烷的可能性，并提出关于反应温度的建议。

[分析] 首先应根据热力学数据判定主反应能否发生，如果答案不是否定的，即使从热力学角度看，主反应与副反应相比处于不利条件，也应进一步比较动力学数据。只有综合考虑两方面因素，才能得到正确结论。

解： 根据公式 $\Delta_r G_m^\ominus=\sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$

可求得 $\qquad \Delta_r G_m^\ominus(1)=-81.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\qquad \Delta_r G_m^\ominus(2)=-1314.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(2)\ll\Delta_r G_m^\ominus(1)$，即热力学条件对主反应（1）不利，再从动力学角度看，对于具有相同反应级数的平行反应，根据 Arrhenius 公式可得 $(v_1/v_2)=\dfrac{k_1}{k_2}=\exp\left[\dfrac{(E_{a_2}-E_{a_1})}{RT}\right]$代入数据求得 $(v_1/v_2)(298\text{K})=1896$，$(v_1/v_2)(503\text{K})=98.6$

可见，由于 $E_{a_2}>E_{a_1}$，从动力学角度看对主反应（1）是十分有利的，环氧乙烷的产率将远高于 CO_2，提高温度虽使主反应对副反应的速率比（v_1/v_2）下降，在产物当中环氧乙烷的纯度有所下降，但在 500K 左右温度下仍可使速率比接近 10^2，主产物纯度降低有限，而反应速度却比常温下大大提高，有利于提高产量。因此，将反应温度定为略高于 200℃ 是合理的。

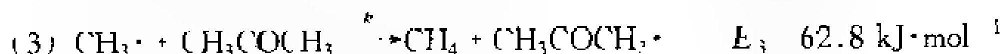
例 21. 对丙酮在1000 K 时的热分解反应，曾提出过如下的反应历程：



(1) $CH_3COCH_3\xrightarrow{k_1}CH_3\cdot+CH_3CO\cdot \qquad E_1=351.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(2) $CH_3CO\cdot\xrightarrow{k_2}CH_3\cdot+CO \qquad E_2=41.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(3) $CH_3\cdot+CH_3COCH_3\xrightarrow{k_3}CH_4+CH_3COCH_2\cdot \qquad E_3=62.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(4) $CH_3COCH_2\cdot\xrightarrow{k_4}CH_3\cdot+CH_2CO \qquad E_4=200.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(5) $CH_3\cdot+CH_3COCH_2\cdot\xrightarrow{k_5}C_2H_5COCH_3 \qquad E_5=20.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

若分解反应对丙酮为一级反应，请推导总反应速率表达式，并计算出反应的表观活化能。

[分析]：链反应是一类特殊的复杂反应，一般不能由其基元步骤的速率方程准确导出总速率方程，但因其活性中间组分（自由基或原子）极活泼，浓度低且寿命短，所以可用稳态法作近似处理，即近似认为反应达到稳态后，中间产物的浓度基本上不随时间而变。用这种稳态近似法可以求出活泼中间产物的浓度。此外，常可碰到某个基元反应的活化能或速率常数与其他基元反应相比起来过大或过小，以致可以忽略，通过这种数值近似处理可使公式大为简化。

解：先用稳态近似法求出有关中间体的稳定浓度

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt}=k_1[CH_3COCH_3]+k_2[CH_3CO\cdot]-k_3[CH_3\cdot][CH_3COCH_3]+k_4[CH_3COCH_2\cdot]-k_5[CH_3\cdot][CH_3COCH_2\cdot]=0 \quad ①$$

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt}=k_1[CH_3COCH_3]-k_2[CH_3CO\cdot]=0 \quad ②$$

$$\frac{d[CH_3COCH_2\cdot]}{dt}=k_3[CH_3\cdot][CH_3COCH_3]-k_4[CH_3COCH_2\cdot]-k_5[CH_3\cdot][CH_3COCH_2\cdot]=0 \quad ③$$

将式①、式③相加，再把式②代入其中，可得

$$[CH_3COCH_2\cdot]=\frac{k_1[CH_3COCH_3]}{k_5[CH_3\cdot]} \quad ④$$

将式④代入式③，可得二次方程

$$k_3k_5[CH_3\cdot]^2-k_1k_5[CH_3\cdot]-k_1k_4=0 \quad ⑤$$

解式⑤，得到 $CH_3\cdot$ 的稳态浓度

$$[CH_3\cdot]=\frac{k_1k_5\left[1\pm\sqrt{1+\frac{4k_3k_4}{k_1k_5}}\right]}{2k_3k_5}$$

如果近似地认为式①～式⑤的指前因子相同，则

$$\frac{k_3k_4}{k_1k_5}\approx\exp\left(-\frac{E_3+E_4-E_1-E_5}{RT}\right)$$

$$=\exp\left(-\frac{(62.8+200.8-351.5-20.9)\times10^3\,J\cdot mol^{-1}}{8.314\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times1000\,K}\right)$$

$$=4.82\times10^5\gg1$$

$$[CH_3\cdot]\approx\frac{k_1k_5\sqrt{\frac{4k_3k_4}{k_1k_5}}}{2k_3k_5}=\sqrt{\frac{k_1k_4}{k_3k_5}} \quad ⑥$$

总反应速率应以丙酮的消耗速率来表示

$$-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt}=k_1[CH_3COCH_3]+k_3[CH_3\cdot][CH_3COCH_3]$$

$$=\left[k_1+k_3\sqrt{\frac{k_1k_4}{k_3k_5}}\right][CH_3COCH_3] \quad ⑦$$

因为 $\frac{\sqrt{\frac{k_1k_3k_4}{k_5}}}{k_2}=\sqrt{\frac{k_1k_3k_4}{k_2^2k_5}}\approx 4.82\times10^{5}\gg 1$

所以式⑦可简化为

$$-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt}=\left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3COCH_3] \qquad ⑧$$

于是证得丙酮的热分解反应为一级反应，表观速率常数 $k=\left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}$

根据 Arrhenius 公式可知表观活化能

$$E_a=\frac{1}{2}(E_1+E_3+E_4-E_5)=297.1\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例 22. 试由式 $k=\frac{k_BT}{h}K_c^{\neq}$ 及化学平衡的等容方程证明

(1) $E_a=\Delta U_m^{\neq\ominus}+RT$

(2) 对双分子气相反应 $E_a=\Delta H_m^{\neq\ominus}+2RT$

(3) 由 $k=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}\cdot e^{\frac{\Delta_r S_m^{\neq\ominus}}{R}}\cdot e^{-\frac{\Delta H_m^{\neq\ominus}}{RT}}$ 及 (2) 结论证明双分子气相反应

$$k=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}\cdot e^2\cdot e^{\frac{\Delta_r S_m^{\neq\ominus}}{R}}\cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

即

$$k_0=e^2\cdot\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}\cdot e^{\frac{\Delta_r S_m^{\neq\ominus}}{R}}$$

证：(1) 对于恒温恒容反应 $\frac{d\ln K_c^{\neq\ominus}}{dT}=\frac{\Delta U_m^{\neq\ominus}}{RT^2}$ ①

对 $k=\frac{k_BT}{h}K_c^{\neq\ominus}$ 取对数，再对 T 求导，可得

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{1}{T}+\frac{d\ln K_c^{\neq\ominus}}{dT}$$

将式①代入上式，可得

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{1}{T}+\frac{\Delta U_m^{\neq\ominus}}{RT^2}=\frac{RT+\Delta U_m^{\neq\ominus}}{RT^2}$$

对比 Arrhenius 公式 $\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2}$，$E_a=\Delta U_m^{\neq\ominus}+RT$

(2) 对于双分子气相反应



$$A(g)+B(g)\longrightarrow X^{\neq}(g)$$

$$\Delta H_m^{\neq\ominus}=\Delta U_m^{\neq\ominus}+\Delta(PV)$$

$\Delta(PV)=\sum_B\nu_gRT=-RT$，$\Delta U_m^{\neq\ominus}=\Delta H_m^{\neq\ominus}+RT$，$E_a=\Delta U_m^{\neq\ominus}+2RT$

(3) 由(2)知 $E_a=\Delta H_m^{\neq\ominus}+2RT$，$\Delta H_m^{\neq\ominus}=E_a-2RT$

代入 $k=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}e^{\Delta_r S_m^{\neq\ominus}/R}\cdot e^{-\Delta H_m^{\neq\ominus}/RT}$

得：

$$k = \frac{k_BT}{hc^\ominus}e^{\Delta^{\neq}S_m/R}\cdot e^{-(E_a-2RT)/RT} = \frac{k_BT}{hc^\ominus}e^{\Delta^{\neq}S_m/R}\cdot e^{2}\cdot e^{-E_a/RT}$$

对比阿累尼乌斯公式，$k = A e^{-E_a/RT}$

得 $A = e^{2}\frac{k_BT}{hc^\ominus}e^{\Delta^{\neq}S_m/R}$

例 23. 在 Pt 催化剂上，NO 分解生成氧和氮的动力学方程为

$$-\frac{\mathrm{d}p(\mathrm{NO})}{\mathrm{d}t} = k\cdot\frac{p(\mathrm{NO})}{p(\mathrm{O_2})}$$

假定 NO 在 Pt 表面上的反应机理是单分子分解，且各气体的吸附均服从兰格缪尔方程。

(1) 试导出上述动力学方程，并指出在推导中作出的补充假设。

(2) 若在 Pt 上 NO 的吸附热为 Q_A，O_2 的吸附热为 Q_B，表观活化能为 E_a，求此表面反应的真正活化能 E' 与 Q_A、Q_B、E_a 的关系式。

解： (1) 因为 NO(A) 和 O_2(B) 均被 Pt 吸附且服从兰格缪尔方程，所以

$$\theta_A = \frac{k_Ap_A}{1 + k_Ap_A + k_Bp_B}$$

补充假设：NO 在 Pt 上吸附很弱，而 O_2 在 Pt 上吸附很强，则 $k_Bp_B \gg k_Ap_A$

$$\therefore\quad \theta_A \approx \frac{k_Ap_A}{k_Bp_B}$$

$$-\frac{\mathrm{d}p(\mathrm{NO})}{\mathrm{d}t} = k'\theta_A = k'\frac{k_Ap_A}{k_Bp_B} = k\frac{p(\mathrm{NO})}{p(\mathrm{O_2})}$$

$$\therefore\quad E_a = E' + Q_A - Q_B$$

$$E' = E_a + Q_A - Q_B$$

例 24. 酶催化反应，机理为：$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_2} E + P$，设催化剂和反应物的初始浓度分别为 c_{E_0} 和 c_{S_0}，假设 $k_{-1} \gg k_2$，试用稳态法证明反应的速率方程为：$\frac{\mathrm{d}c_P}{\mathrm{d}t} = \frac{k_2k_1c_{E_0}c_{S_0}}{k_1c_{S_0} + k_{-1}}$，讨论下面两种情况：(1) $k_1c_{S_0} \gg k_{-1}$；(2) $k_1c_{S_0} \ll k_{-1}$（提示：(1) 由于 $c_{S_0} \gg c_{E_0}$，因此 $c_S \approx c_{S_0}$，(2) 由于 $k_{-1} \gg k_2$，因此 $k_{-1} + k_2 \approx k_{-1}$）

证明：

$$\frac{\mathrm{d}c_P}{\mathrm{d}t} = k_2c_Z$$

$$\frac{\mathrm{d}c_Z}{\mathrm{d}t} = k_1c_Ec_S - k_{-1}c_Z - k_2c_Z = 0$$

$$k_1c_Ec_S = (k_{-1} + k_2)c_Z$$

$$c_Z = \frac{k_1c_Ec_S}{k_{-1} + k_2}$$

因为
$$c_{E_0} = c_Z + c_E = \frac{k_1c_Ec_S}{k_{-1} + k_2} + c_E = \left(1 + \frac{k_1c_S}{k_{-1} + k_2}\right)c_E$$

所以
$$c_E = \frac{c_{E_0}}{1 + \frac{k_1c_S}{k_{-1} + k_2}}$$

$$c_Z = \frac{k_1c_{E_0}c_S}{k_{-1} + k_2 + k_1c_S}$$

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_{E_0} c_S}{k_{-1} + k_2 c_S}$$

因为 $c_S \gg c_{E_0}$ 所以 $c_S \approx c_{S_0}$

$$k \quad k \quad k_{-1} + k_2 \approx k_{-1}$$

$$\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_{E_0} c_{S_0}}{k_{-1} + k_1 c_{S_0}}$$

讨论：1，$k_1 c_{S_0} \gg k_{-1}$ 时 $\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 k_1 c_{E_0} c_{S_0}}{k_1 c_{S_0}} = k_2 c_{E_0}$

2，$k_{-1} \gg k_1 c_{S_0}$ 时 $\frac{dc_P}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} c_{E_0} c_{S_0}$

9.4 习　　题

1. 以下说法对吗？为什么？

(1) 在同一反应中各物质的变化速率相同。

(2) 若化学反应由一系列基元反应组成，则该化学反应的速率是各基元反应速率的代数和。

(3) 一级反应即单分子反应。

(4) 零级反应的反应速率不随反应物浓度的变化而变化。

(5) 一个化学反应的级数越大，其反应速率也越大。

(6) 若反应 A + B ⟶ Y + Z 的速率方程为 $v = kc_A c_B$，则该反应是二级反应，且肯定不是双分子反应。

(7) 速率常数即“比速度”，其数值大小总是与系统中所有物质的浓度无关。

(8) 指前因子 A 实际上与温度有关（$A = A'T^{\frac{1}{2}}$），但这不是 $\ln k \sim (1/T)$ 曲线发生弯曲的主要原因。

(9) 若某化学反应的 $\Delta_r U_m < 0$，则该化学反应的活化能小于零。

(10) 复杂反应的速率取决于其中最慢的一步。

(11) 温度升高，分子的碰撞频率增高，所以反应速率增加。

(12) 催化剂能改变反应历程，降低反应的活化能，但不改变反应的 $\Delta_r G_m^0$。

(13) 按照光化学定律，在整个光化学反应过程中，一个光子只能活化一个分子，因此只能使一个分子发生反应。

2. 选择题

(1) 基元反应的反应级数

a. 总是小于反应分子数　　　b. 总是大于反应分子数

c. 总是等于反应分子数　　　d. 也可能与反应分子数不一致

(2) 基元反应 2A ⟶ Y，k_A 是与 A 的消耗速率相应的速率常数，则：

a. $dc_Y/dt = k_A c_A^2$　　　b. $dc_Y/dt = 2k_A c_A^2$

c. $dc_Y/dt = \frac{1}{2}k_A c_A^2$　　　d. $dc_Y/dt = \frac{1}{2}k_A c_A$

(3) 对一级反应下列说法正确的是：

a. $t_{\frac{1}{2}}$ 与初始浓度成正比　　　b. $1/c$ 对 t 图为一直线

c. 速率常数的单位为 t^{-1}　　　　　d. 只有一种反应物

(4) 表达温度对反应速率影响 Arrhenius 适用于：

a. 一切复杂反应　　　　　　　b. 一切气相中的复杂反应

c. 基元反应　　　　　　　　　d. 具有明确反应级数和速率常数的所有反应

(5) 某复杂反应速率常数与其基元反应速率常数之间的关系为：$k=2k_1k_2\sqrt{\frac{k_3}{k_4}}$，则该反应的表观活化能与基元反应活化能之间的关系为：

a. $E=2E_1+E_2+\frac{1}{2}(E_3-E_4)$　　　　b. $E=E_1+E_2+\frac{1}{2}(E_3-E_4)$

c. $E=E_1+E_2+E_3-E_4$　　　　　　d. $E=2(E_1+E_2)+\frac{1}{2}(E_3-E_4)$

(6) 反应 $CO(g)+2H_2(g)\longrightarrow CH_3OH(g)$ 不存在催化剂时，正反应的活化能为 E_a，平衡常数为 K，若加入催化剂，反应速率明显加快，此时正反应的活化能为 E_a'，平衡常数为 K'，则：

a. $K=K'$，$E_a=E_a'$　　　　　b. $K>K'$，$E_a<E_a'$

c. $K=K'$，$E_a>E_a'$　　　　　d. $K>K'$，$E_a>E_a'$

(7) 若反应的 $\Delta U=100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则该反应的活化能必定：

a. 大于或等于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

b. 小于或等于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

c. 可以大于、也可以小于 $100\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(8) 在一个连串反应 A $\longrightarrow$ B $\longrightarrow$ C 中，如果需要的是中间产物 B，则为得其最高产率应当：

a. 增大反应物 A 的浓度　　　　　b. 增大反应速率

c. 控制适当的反应温度　　　　　d. 控制适当的反应时间

(9) 下面哪一个反应的活化能为零？

a. $A\cdot+BC\longrightarrow AB+C\cdot$　　　　b. $A\cdot+A\cdot+M\longrightarrow A_2+M$

c. $A_2+M\longrightarrow 2A\cdot+M$　　　　d. $A_2+B_2\longrightarrow 2AB$

(10) 很多可燃气体在空气中因支链反应发生爆炸有一定爆炸界限，其上限主要由于

a. 容易发生三分子碰撞而丧失自由基　　　　b. 存在的杂质发挥了影响。

c. 自由基与器壁碰撞加剧　　　　　　　　　d. 密度高而导热快。

(11) 反应 $A\underset{k_{2A}}{\overset{k_{1B}}{\rightleftharpoons}}2B$，式中 k_{1B} 为正反应用 B 表示的速率常数，k_{2A} 为逆反应用 A 表示的速率常数，则平衡常数 K 等于

a. k_{1B}/k_{2A}　　　　　b. $2k_{1B}/k_{2A}$

c. $k_{1B}/(2k_{2A})$　　　　d. $2k_{2A}/k_{1B}$

(12) 化学反应正反应的催化剂也是逆反应的催化剂，这是因为

a. 催化剂降低了正、逆反应的活化能，使正逆反应速率任意加快，起到对正、逆反应的催化作用。

b. 催化剂以等同的倍数加快正、逆反应速率，不改变平衡状态。

c. 催化剂能加速正、逆反应速率，使速率常数 $k_{正}$、$k_{逆}$ 均增加，因此速率常数之比平衡常数 K 也增加，使平衡易于达到

(13) 光化反应 $M + h\nu \longrightarrow A + B$ 的速率

a. 只与 M 的浓度有关

b. 只与光的强度有关

c. 与 M 的浓度及光的强度皆有关系

3. 填空题

(1) 恒容化学反应 $aA + bB \longrightarrow yY + zZ$，各反应物速率常数 k_A、k_B、k_Y、k_Z 之间的关系是：________

(2) 反应 $2A \longrightarrow 3B$，则 $-dc_A/dt$ 和 dc_B/dt 之间的关系是________。

(3) 某化学反应的反应物反应掉 3/4 所需的时间是反应掉 1/2 所需时间的 2 倍，则该反应是________级反应。

(4) 某化学反应的反应物反应掉 7/8 所需的时间是反应掉 3/4 所需时间的 1.5 倍，则该反应是________级反应。

(5) 反应 $A \longrightarrow B$，若 A 完全反应掉所需时间是反应掉一半所需时间的 2 倍，则该反应是________级反应

(6) 某反应仅有一种反应物，起始浓度为 c_{A_0}，反应物变成产物的时间为 c_{A_0}/k，则该反应为________级。

(7) 某反应速率常数为 $2\times10^{-2}kPa^{-1}\cdot s^{-1}$，则该反应为________级。

(8) 一个二级反应速率常数 $k = 5.0\times10^{-5}dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，如果浓度改为 $mol\cdot m^{-3}$，时间改为“min”为单位，则 k 的值是________

(9) 气相基元反应 $2A \longrightarrow B$ 在一个恒容的容器中进行，p_0 为 A 的初始压力，p_t 为时间 t 时反应体系的总压力，此反应的速率方程是 dp_t/dt ________。

(10) 某反应速率常数为 $k = 4.62\times10^{-2}s^{-1}$，则反应掉 3/4 所需时间为________

(11) 温度一定时，某气相分解反应，当初压为 $p^\ominus/2$ 时，半衰期为 2min，若初压为 $p^\ominus/10$ 时，半衰期为 10min，则此反应的级数为________级

(12) 反应 $I_2(g) \longrightarrow 2I(g)$ 的 $\Delta U = 160\ kJ\cdot mol^{-1}$，碘原子复合反应的活化能为零，则 I_2 分解反应的活化能为________

(13) 某分解反应 $A \longrightarrow 2B + C$，其速率常数与温度的关系为 $\ln k = -19854/T + 31.5$，则反应的活化能 E_a ________ $kJ\cdot mol^{-1}$，若 $\ln k$ 随 T 的变化率 $d\ln k/dT = 0.4$ 时，其温度应为________K。

(14) 连续反应 $A \xrightarrow{k_1} Y \xrightarrow{k_2} Z$，$k_1$ 与 k_2 随温度变化的关系为 $\ln(k_1/s^{-1}) = -\frac{2000}{T/K} + 4$ 和 $\ln(k_2/s^{-1}) = -\frac{4000}{T/K} + 8$，则 E_1 ________，E_2 ________，1000K 时经________s 中间产物 Y 的浓度达极大，中间物最大浓度 c_{Ym} ________ c_{A_0}。

(15) 链式反应一般是由________三步构成，直链反应是________，支链反应是________。

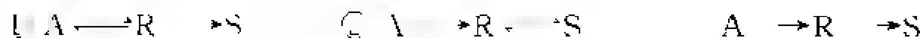
(16) 碰撞理论认为反应速率等于________

(17) 过渡状态理论认为反应物首先形成________，反应速率等于________

(18) 某反应 $A + B \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} P$，加入催化剂后正逆反应的速率常数分别为 k_+' 和 k_-'，且 $k_+' = 2k_+$，则 k_-' ________ k_-。

(19) 设反应物为 A，R 是中间产物，S 为产物，三者构成的复杂反应机理如下，假设

每一基元反应的速率常数都相同：


① A ⟶ R ⟶ S　　② A ⟶ R ⟶ S　　③ A ⟶ R ⟶ S

当 $t=0$ 时，$c_{A_0}=c_{A_0}=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_{R_0}=c_{S_0}=0$，试在下面图 9.2 中填入对应的反应机理的编号

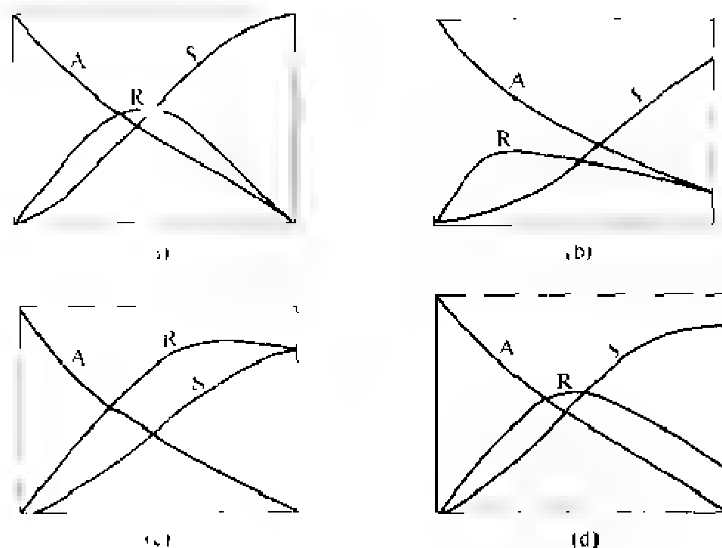


图 9.2

(20) 试在 c-t 图上画出反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 中各物质浓度随时间变化的图形。

① $k_1=2k_2$　　② $k_1=k_2$　　③ $k_1<k_2$

(21) 基元反应 $A+B \longrightarrow 2D$，A 和 B 开始的浓度分别为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 和 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，D 为零，试在 c-t 和 $\frac{dc}{dt}$-t 图中绘出三种物质浓度的变化曲线。

(22) 对行反应 $A \rightleftharpoons B$，当 $t=0$ 时 $c_A=a$，$c_B=0$，达平衡时，$c_{A_e}=(1/3)a$，试在 c-t 和 $\frac{dc}{dt}$-t 图中绘出 A、B 的浓度随时间变化的曲线。


(23) 反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D \\ \xrightarrow{k_3} G \end{cases}$

若 $E_2>E_3>E_1$，则：① 当 D 为产物时，应如何控制温度？答：______。

② 当 G 为产物时，应如何控制温度？答：______。

(24) 阿累尼乌斯活化能 E_a 与碰撞理论活化能 E_c 之间的关系是______。

(25) 光化学反应 $A+h\nu \longrightarrow A^*$，反应速率与______成正比，与______无关。

(26) 反应 (1) 与反应 (2) 活化焓相同，300K 时，$k_1/k_2=10$，则两反应的活化熵差 $\Delta S_1^{\neq}-\Delta S_2^{\neq}$ 为______。

4. 温度一定时，气相反应 $2A(g)+B(g) \longrightarrow 3D(g)$ 在 2dm^3 容器内进行，速率方程为 $\frac{dc_D}{dt}=k_D c_A c_B$，已知 A、B 的起始摩尔数为 $n_{A_0}=0.70\text{mol}$、$n_{B_0}=0.25\text{mol}$，速率常数 $k_D=4.0\times10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，试求：(1) 用组分 A、B 表示的反应初速率 $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0}$、$\left(-\frac{dc_B}{dt}\right)_{t=0}$ 及速率

常数 k_A、k_B；（2）若 $n_{A_0}:n_{B_0}=2:1$，计算以 A 表示的速率常数 k_A

5. NH_2NO_2 在碱性溶液中分解为气态 N_2O 和液态水，反应为一级反应，当把 0.0500g NH_2NO_2 加入保持在 288.2K 具有一定碱性缓冲溶液中，经 70min 后有 6.19ml N_2O 气体放出（已换算成288.2K 和 1.013×10^5Pa 下的干燥体积），求 288.2K 时 NH_2NO_2 在此溶液中发生分解反应的半衰期。

6. 在密闭抽空容器中于100℃进行某完全反应A(g) → 2B(g) + C(g)，已知反应速率常数 k 与起始浓度有关，反应刚开始时容器中仅有 A 存在，反应进行 10min 时系统总压为 23.46kPa，经足够长时间后系统总压几乎不变，且为 36.00kPa，试求：（1）反应的速率常数 k_A 和半衰期；（2）反应进行 1h A 的分压及系统的总压

7. 反应 A(g) + 2B(g) → C(g) 速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt}=k_Ap_Ap_B$，将摩尔比为 1:2 的 A、B 混合气体通入恒温密闭抽空容器中进行反应，起始系统总压为 60.78kPa，反应进行 150s 容器内压力为 30.39kPa，试计算：（1）速率常数 k_A；（2）反应进行到 200s 时，A 的转化率；（3）该反应的半衰期。

8. 气相反应 aA + bB → P 速率方程为 $v=k_Pp_A^{\alpha}p_B^{\beta}$，在不同反应物初始压力时，测得初始速率数据如下：

实验次数	p_{A_0}/kPa	p_{B_0}/kPa	r_0/Pa·s^{-1}
1	27.8	11.2	4.24
2	27.8	5.60	2.12
3	[illegible]	11.2	1.06

试求反应级数与速率常数

9. 反应 A + 2B → P 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt}=kc_Ac_B$，298.2K 时，测得 $k=6.06\times10^{-3}$ mol·dm^3·s^{-1}，试求 A 消耗掉 25% 时所需的时间。

若 $c_{A_0}=5.00\times10^{-3}$mol·dm^{-3}，$c_{B_0}=1.00$mol·dm^{-3}

若 $c_{A_0}=5.00\times10^{-3}$mol·dm^{-3}，$c_{B_0}=1.00\times10^{-3}$mol·dm^{-3}。

10. 气相反应 $2NO_2+F_2\rightarrow2NO_2F$，当2.00mol NO_2 与 3.00 mol F_2 在 400dm^3 的反应釜中混合，已知 300.2K 时反应速率常数 $k_2=38.0$dm^3·mol^{-1}·s^{-1}，反应速率方程 $r=k_2[NO_2][F_2]$。试计算反应 10s 后，NO_2、F_2、NO_2F 在反应器中的物质的量

11. 45℃ 时 N_2O_5 按下列分解 $N_2O_5(g)\rightarrow2NO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$，其动力学方程为 $-\frac{dp(N_2O_5)}{dt}=kp(N_2O_5)$，产物 NO_2 部分立即生成 N_2O_4，且迅速达到平衡：$2NO_2(g)\rightleftharpoons N_2O_4(g)$，$K^{\ominus}=1405$。在一次试验中容器内只有 N_2O_5，压力为 44.46kPa，20min 时，容器的压力达 69.13kPa。求 N_2O_5 分解反应的速率常数 k，设气体为理想气体。

12. 酸催化反应 $A\xrightarrow{H^+}B$ 速率方程为：$-\frac{dc_A}{dt}=kc(H^+)c_A$，300K 时在 pH=1 的溶液中，$t_{\frac{1}{2}}=30$min，310K 在 pH=2 的溶液中，$t_{\frac{1}{2}}=15$min，求反应的活化能 E_a

13. 乙烯热分解反应 $C_2H_4\rightarrow C_2H_2+H_2$ 为一级反应，在 1073.2K 时，反应经过 3.60×10^4s 有 50% 的乙烯分解，已知该反应的活化能为 250.8kJ·mol^{-1}，求该反应在 1573.2K 时

使50%乙烯分解所需时间

14. 某化合物的分解是一级反应，该反应的活化能 $E_a = 14.43\times10^4 \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，已知 557K 时该反应的速率常数 $k = 3.3\times10^{-2}\mathrm{s^{-1}}$，现在要控制此反应在 10min 内转化率达到 90%，试问反应温度应控制在多少度？

15. 实验测得不同温度下丙酮二羧酸在水溶液中分解反应的速率常数 k 值数据如下：

T/K	273.2	293.2	313.2	333.2
$10^6 k/\mathrm{s^{-1}}$	0.41	7.92	96.0	913

(a) 求反应的表观活化能 E_a 及指前因子 A；

(b) 373.2K 时，反应的半寿期为多少？

16. 在一个反应中，若定义完成初始浓度的某一分数 α（1/2，1/3，…<1）所需时间 t_α 为该组分的分数寿期，对于速率方程 $r = k_n[\mathrm{A}]^n$，请证明分数寿期有如下关系：

$n\neq1$　　$\ln t_\alpha = \ln[(1-\alpha)^{1-n}-1]/(n-1)k_n - (n-1)\ln[\mathrm{A}]_0$

$n=1$　　$t_\alpha = -\ln(1-\alpha)/k_1$

17. 某恒容气相反应的半衰期与起始压力成反比，在不同温度和起始压力下测得半衰期如下：

温度/℃	p_0/kPa	$t_{\frac{1}{2}}$/min
694	294	1520
757	360	212

(1) 推断反应级数。

(2) 求反应的活化能和频率因子。

18. C_2H_5Cl 分解反应为 $C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$，速率常数 k 与温度 T 的关系为

$$\lg(k/\mathrm{s^{-1}}) = -13290/(T/\mathrm{K}) + 14.6$$

(1) 求反应的活化能 E_a。

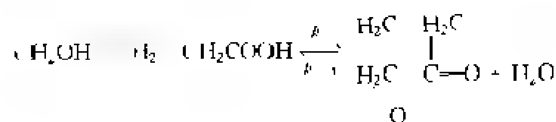
(2) 27℃时将压力为 26.66kPa 的 C_2H_5Cl 引入反应器中，求总压达 46.66 kPa 的时间。

19. $ClCOOCCl_3$ 的热分解反应：$ClCOOCCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$ 是一级反应，某量的 $ClCOOCCl_3$ 迅速引入一个 553K 的容器中，经 454s，测得压力为 2.475×10^3Pa，经过极长的时间后压力为 4.007×10^3Pa，此实验在 578K 下重复一次，经过 320s 后，测得压力为 2.838×10^3Pa，经极长时间后压力为 3.554×10^3Pa，求此分解反应的活化能。

20. 可逆反应（或称对峙反应）$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$，设 k_1 为 A 变 B 一级反应的速率常数，k_2 为 B 变 A 一级反应的速率常数，若由纯 A 开始，问经过若干时间 t 后，A 和 B 的浓度相等？（要求出一个 t 和 k_1、k_2 的关系式，并标明 k_1、k_2、t 的单位。）

21. 反应 $\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$ 的正逆两个方向上均是一级的，当 A、B 的初始浓度分别为 $[\mathrm{A}]_0$ 和 $[\mathrm{B}]_0$ 时，求[A]随反应时间 t 变化的函数关系，当 $t\to\infty$ 时，求 $[\mathrm{B}]/[\mathrm{A}]$ 的值。

22. 298.2 K 在 $0.20\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ HCl 溶液中研究了 γ-羟基丁酸转变为 γ-丁内酯的反应：

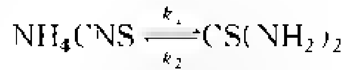


羟基丁酸的起始浓度为 18.23mol·dm^{-3}，在不同时间测得 γ 丁内酯的浓度如下：

10^{-3} t/s	0	1.26	2.16	3.00	3.9	4.80	6.00	∞
丁内酯/mol·dm^{-3}	0	2.41	3.76	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

试计算平衡常数和反应速率常数 k_1 和 k_{-1}。

23. 硫氰酸铵 NH_4CNS 在 443K 时生成硫脲[$CS(NH_2)_2$]为均相可逆反应，反应式如下：



$$NH_4CNS \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CS(NH_2)_2$$

正逆反应均为一级反应，在 443K 时测得速率常数 $k_1 = 2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$，$k_2 = 7.3 \times 10^{-4} s^{-1}$。若在该温度下将纯 NH_4CNS 放于一容器中，经 10min，求容器中 NH_4CNS 的质量百分含量。

24. 有下列反应 A (g) $\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ B (g) + C (g)，式中 k_1 与 k_2 分别是正向和逆向基元反应的速率常数，它们在不同温度时的数值如下：

温度/K	298	308
k_1/s^{-1}	3.33×10^{-3}	6.67×10^{-3}
$k_2/(s \cdot p^{\ominus})^{-1}$	6.67×10^{-6}	1.33×10^{-5}

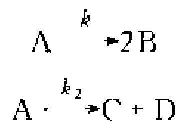
(1) 计算上述可逆反应在 298K 时的平衡常数 K_p。

(2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能 E_1 和 E_2。

(3) 计算可逆反应的反应热 ΔH。

(4) 若反应容器中开始时只有 A，其初始压力 p_0 为 $1p^{\ominus}$，问体系总压力 p 达到 $1.5p^{\ominus}$ 时所需时间为多少？（在 298K）

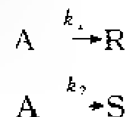
25. (1) 已知下列平行反应皆为一级反应：



$$A \xrightarrow{k_1} 2B$$
$$A \xrightarrow{k_2} C + D$$

试列出速率方程，若反应开始时无生成物存在，解此微分方程将 A、B、C、D 的浓度表示为时间的函数。

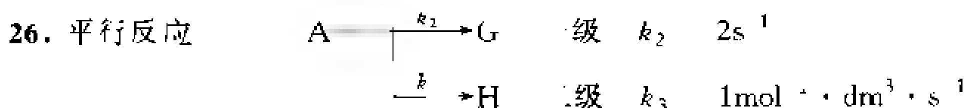
(2) 某物质的气相分解为一平行反应，两者皆为一级反应。



$$A \xrightarrow{k_1} R$$
$$A \xrightarrow{k_2} S$$

在 298K 测得 $k_1/k_2 = 24$，试估算 573K 时 k_1/k_2 的数值。





26. 平行反应

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} F & 0\text{级} \quad k_1 = 1mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1} \\ \xrightarrow{k_2} G & 一级 \quad k_2 = 2s^{-1} \\ \xrightarrow{k_3} H & 二级 \quad k_3 = 1mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1} \end{cases}$$

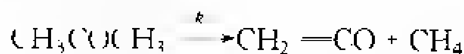
反应物 A 的起始浓度 $c_{A_0} = 2mol \cdot dm^{-3}$，设 G 为产物，F 和 H 为副产物

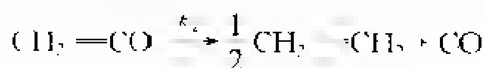
(1) 反应物 A 的浓度降至何值时 G 的浓度最大？

(2) G 的最大值是多少？

(3) 当反应结束时，即 $c_{A_0}=0$，G 的浓度为多少？

27. 在适当条件下丙酮按下列步骤连续分解，求各物质浓度与时间的关系。



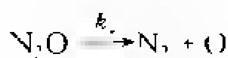


28. 某连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$，其中 $k_1=0.1\mathrm{min}^{-1}$，$k_2=0.2\mathrm{min}^{-1}$，$c_{A_0}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_{B_0}=0$，$c_{C_0}=0$，试求：(1) B 的浓度达最大时的反应时间 t_m；(2) 此时之 c_A、c_B、c_C。

29. 实验测得反应 $N_2O(g) \longrightarrow N_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 的速率方程为：

$-\frac{dc(N_2O)}{dt}=\frac{k_1c^2(N_2O)}{1+k_2c(N_2O)}$ 试分析下列机理成立吗？

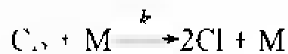






N_2O^* 为激发态分子

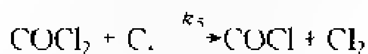
30. 光气合成反应 $CO(g)+Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$ 机理如下：







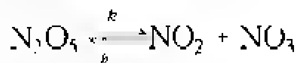






试推导机理速率方程，可对中间产物作稳态假设

31. N_2O_5 分解反应 $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2+\frac{1}{2}O_2$ 机理如下：







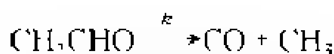
(1) 用稳态近似证明它表观上是一级反应。

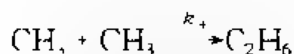
(2) 298K 时 N_2O_5 分解反应的半衰期是 342min，求分解掉 80% 所需的时间。

32. 已知乙醛热分解反应机理为：









试用稳态法导出生成甲烷的速率方程，如果以上各基元反应的活化能（$kJ\cdot mol^{-1}$）依次为 $E_1=76$、$E_2=10$、$E_3=18$、$E_4=0$，计算生成甲烷反应的表观活化能。

33. $A_2+B_2 \longrightarrow 2AB$ 的反应历程如下：





(1) 试证明：由此历程推导的速率方程为 $\frac{dc(AB)}{dt}=kc(A_2)c(B_2)$

(2) 若上述速率方程与实验符合，且 A_2 和 B_2 的初浓度皆为 c_0，试证明半衰期 $t_{\frac{1}{2}}=1/kc_0$

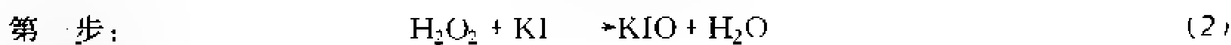
(3) 若 300K 和 320K 时，上述半衰期（初浓度皆为 c_0）之比为 10∶1，求此反应的活化能 E_a

(4) 若上述反应历程中，快速平衡反应的反应热为 Q，慢步骤的活化能为 E_2，总反应的活化能为 E_a，试证明 $E_a=E_2+Q$，若 $Q=41.84kJ\cdot mol^{-1}$，求 E_2。

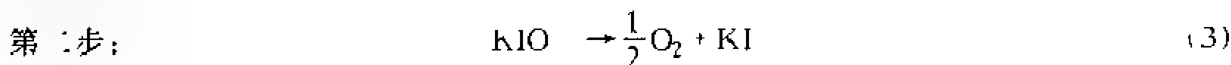


34. H_2O_2 在水溶液中分解反应如下：$H_2O_2 \longrightarrow H_2O+\frac{1}{2}O_2$ (1)

当以 KI 为催化剂时，此分解反应分以下两步进行：



第一步： $H_2O_2+KI \longrightarrow KIO+H_2O$ (2)



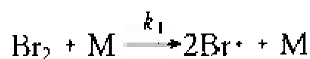
第二步： $KIO \longrightarrow \frac{1}{2}O_2+KI$ (3)

第一步比第二步慢得多。

温度、压力一定，分解反应产生的氧气体积在 t 时为 V，反应终了时为 V_∞。试证明：$k=\frac{2.303}{t}\lg\frac{V_\infty}{V_\infty-V}$，$k$ 为反应（1）的速率常数。

35. 设 HBr 的生成反应有如下两种假想的反应历程：

(a)









(b) 在（a）历程中增加一反应：$HBr+H\cdot \xrightarrow{k_5} H_2+Br\cdot$

请用稳态假设，分别求出 HBr 生成速度的表达式。

36. 请计算在恒容下温度每增加10.0 K，(a) 碰撞频率增加的百分数，(b) 碰撞时在分子的连心线上的相对平均能超过 $E=80.0\ kJ\cdot mol^{-1}$ 的活化分子增加的百分数，(c) 根据 (a)、(b) 的计算结果，可得出什么结论？

37. 试证明 E_a 和 $\Delta_r H_m^{\neq}$ 间有如下关系：

(a) 对凝聚相反应 $E_a = \Delta_r H_m^{\neq} + RT$

(b) 对 n 分子气相反应 $E_a = \Delta_r H_m^{\neq} + nRT$

38. 血红蛋白变性是一级反应，不同温度下半衰期如下：$T_1 = 333.2\text{K}$、$t_{\frac{1}{2}} = 3460\text{s}$，$T_2 = 338.2\text{K}$、$t_{\frac{1}{2}} = 530\text{s}$，试求算 333.2K 时该反应之 $\Delta_r H_m^{\neq}$、$\Delta_r G_m^{\neq}$、$\Delta_r S_m^{\neq}$。

39. 在 1dm^3 的反应容器中最初装有温度为 25℃，分压各为 50.63kPa 的 Cl_2 及 H_2。当向容器照射 400nm 的光时，则吸收了 6.276J 能量。在 25℃ 下 Cl_2 的分压下降至 1.333kPa。试求每吸收 1 个光量子生成的 HCl 分子数。

40. 用波长为313 nm 的单色光照射气态丙酮，发生分解反应 $(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO$，若反应池容量为 $5.90\times10^{-5}\text{m}^3$，$T = 330\text{K}$，初始压力 $p_0 = 102.20\text{kPa}$，照射 7h 后，总压力 $p = 104.40\text{kPa}$，丙酮吸收入射光 91.5%，实验测得入射能 $E = 4.81\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$，试计算此反应的量子产率 ϕ。

9.5 参考答案

1. (1) 错。同一化学反应各物质变化速率比等于计量系数比。(2) 错。总反应速率与其他基元反应速率的关系与反应机理有关。(3) 错。一级反应并不一定是单分子反应。对基元反应而言，一级反应就是单分子反应。(4) 对。(5) 错。(6) 错。不一定是双分子反应。(7) 错。(8) 对。(9) 错。$E_a \neq 0$。(10) 错。复杂反应中只有连续反应的速率决定于其中最慢的一步。(11) 错。温度升高，反应速率增加的主要原因是活化分子的比例的增加。(12) 对。(13) 错

2. (1) d；(2) c；(3) c；(4) f；(5) b，(6) c；(7) a；(8) c，(9) b；(10) a；(11) c；(12) b；(13) b

3. (1) $\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_Y}{y} = \frac{k_Z}{z}$；(2) $-\frac{1}{2}\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dc_B}{dt}$；(3) 一级；(4) 一级，(5) 零级；(6) 零级；(7) 一级；(8) $3.0\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$；(9) $k(2p_t - p_0)^2$；(10) 30s，$t = 2t_{1/2}$；(11) 二级；(12) $160\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；(13) $165.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，222.8K，(14) $16.628\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$33.256\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，0.042s，$0.099c_{A_0}$；(15) 链的引发，链的增长和链的终止，在链的增长阶段，一个链的传递物消耗掉，又生成一个链的传递物，一个链的传递物消耗掉生成两个或两个以上链的传递物。(16) 活化碰撞频率。(17) 活化络合物，活化络合物的分解速率。(18) 2。(19) ① (b)，② (c)，③ (a)；

(20) 变化图形见图 9.3

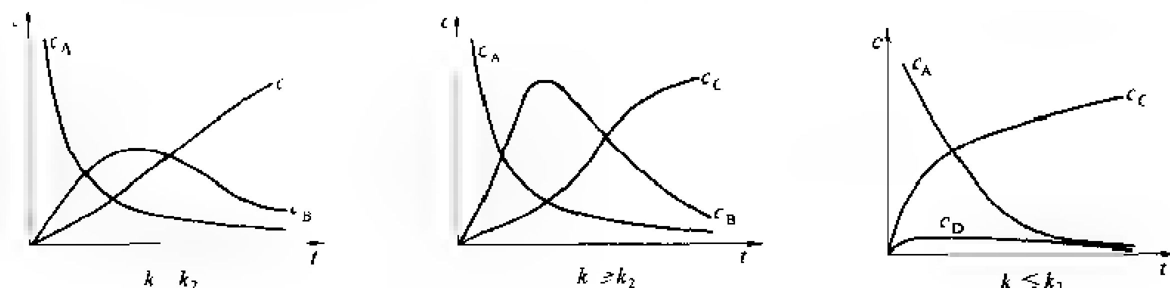


图 9.3

(21) 见图 9.4

(22) 见图 9.5

(23) ① 温度应控制较低。② 温度应控制较高。(24) $E_a = E + \frac{1}{2}RT$。(25) 与 I_a 成正比，与 c_A 无关。(26) $19.14\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

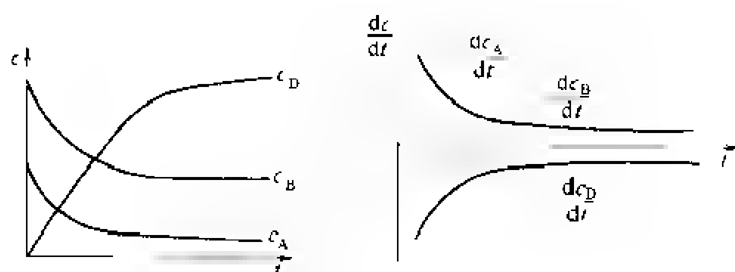


图 9-4

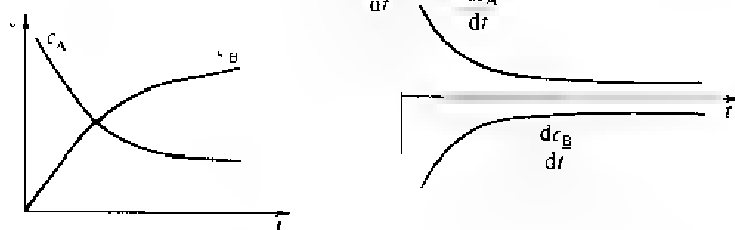


图 9-5

4. (1) $\left(\frac{dc_D}{dt}\right)_{t=0}=k_D\cdot(n_{A_0}/V)(n_{B_0}/V)=1.75\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

由 $\frac{1}{2}\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)=\left(-\frac{dc_B}{dt}\right)=\frac{1}{3}\left(\frac{dc_D}{dt}\right)$

$\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0}=\frac{2}{3}\left(\frac{dc_D}{dt}\right)_{t=0}=1.1667\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\left(-\frac{dc_B}{dt}\right)_{t=0}=\frac{1}{3}\left(\frac{dc_D}{dt}\right)_{t=0}=5.833\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

由 $\frac{1}{2}k_A=k_B=\frac{1}{3}k_D$，$k_A=\frac{2}{3}k_D$，$k_A=2.667\times10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，$k_B=\frac{1}{3}k_D=1.333\times10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$

(2) $n_{A_0}:n_{B_0}=2:1$，与计量方程系数相符，在体积一定时，任何时刻A、B的浓度比为 $\frac{c_A}{c_B}=\frac{2}{1}$，即 $c_B=\frac{1}{2}c_A$，则速率方程为 $\frac{dc_D}{dt}=k_Dc_Ac_B=k_Dc_A\cdot\frac{1}{2}c_A=\frac{1}{2}k_Dc_A^2$，进行积分要统一变量用 $-\frac{dc_A}{dt}$ 表示速率

$$-\frac{dc_A}{dt}=\frac{1}{3}k_Dc_A^2=k_A'c_A^2,\quad k_A'=\frac{1}{3}k_D=1.333\times10^{-3}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

5. 开始时 NH_2NO_2 的量 $n_0=8.07\times10^{-4}$mol

生成 N_2O 的量 $n=pV/RT=2.62\times10^{-4}$mol，剩下的 NH_2NO_2 的量 $n=5.45\times10^{-4}$mol

根据一级反应速率方程 $k_1=\frac{2.303}{t}\lg\frac{[NH_2NO_2]_0}{[NH_2NO_2]}$，设溶液在反应前后体积不变，故 $k=\frac{2.303}{t}\lg\frac{n_0/V}{n/V}=5.61\times10^{-3}\text{min}^{-1}$，$t_{\frac{1}{2}}=\frac{0.693}{k}=124\text{min}$

6. (1) 由计量方程关系计算出 t 时反应物A的压力 p_A

	A(g)	→ 2B(g)	+ C(g)
$t=0$	p_{A_0}	0	0
$t=t$	p_A	$2(p_{A_0}-p_A)$	$p_{A_0}-p_A$
$t=\infty$	0	$2p_{A_0}$	p_{A_0}

$p=p_A+3(p_{A_0}-p_A)=3p_{A_0}-2p_A$

$p_A=(3p_{A_0}-p)/2$

由题给数据计算 p_A，10min时 $p_A=6.270$kPa

$$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{p_{A_0}}{p_A} = 0.0649\,\text{min}^{-1}$$

或由 p_A 关系式代入上式得，$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{2p_{A_0}}{3p_{A_0}-p} = 0.0649\,\text{min}^{-1}$，$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = 10.68\,\text{min}$

(2) 计算反应进行1 h A的分压 p_A 及系统总压 p，用一级反应速率方程的指数形式：$p_A = p_{A_0}e^{-kt}$，$p_A = 0.2442\,\text{kPa}$，$p = 3p_{A_0} - 2p_A = 35.48\,\text{kPa}$

7. (1) 速率方程 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A p_B$，若 $n_A : n_B = 1:2$ 符合计量方程系数，在 T、V 一定时，则 $p_A : p_B = 1:2$，$-dp_A/dt = k_A p_A(2p_A) = 2k_A p_A^2 = k'_A p_A^2$，式中 $k'_A = 2k_A$，因此对A为二级反应，由 $k'_A = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A_0}}\right)$ 计算 k'_A，需算出 p_A 和 p_{A_0}



$t = 0$ $\quad p_{A_0} \quad 2p_{A_0} \quad 0 \qquad p_0 = 3p_{A_0}$，$p_{A_0} = p_0/3 = 20.26\,\text{kPa}$

$t = t$ $\quad p_A \quad 2p_A \quad p_{A_0} - p_A \qquad p = p_{A_0} + 2p_A$

$p_A = \frac{p - p_{A_0}}{2}$，$t = 150\,\text{s}$ 时，$p_A = 5.065\,\text{kPa}$，$k'_A = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A_0}}\right) = 9.872\times10^{-4}\,\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，$k_A = \frac{1}{2}k'_A = 4.936\times10^{-4}\,\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

(2) 转化率 $x = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}}$，$c_A = c_{A_0}(1-x)$，由 $k'_A = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A_0}}\right)$ 得 $k'_A = \frac{1}{t\,p_{A_0}}\frac{x}{(1-x)}$，$t = 200\,\text{s}$ 转化率 x 为：$9.872\times10^{-4}\,\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = \frac{x}{200\times20.26(1-x)}$，$x = 0.80 = 80\%$

(3) $p_A : p_B = 1:2$，故所求半衰期为A反应掉一半所需时间，对A为二级反应

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{p_{A_0}k'_A} = 50\,\text{s}$$

8. $r_0 = k_p p_{A_0}^{\alpha} p_{B_0}^{\beta}$

根据1、2两组数据得：$\frac{4.24}{2.12} = \left(\frac{11.2}{5.60}\right)^{\beta}$ $\quad 2 = 2^{\beta}$ $\quad$ 故 $\beta = 1$

根据1、3两组数据得：$\frac{4.24}{1.06} = \left(\frac{27.8}{13.9}\right)^{\alpha}$ $\quad 4 = 2^{\alpha}$ $\quad$ 故 $\alpha = 2$

反应对A和B的级数分别为二级和一级，总级数为三级，将实验数据代入下式：

$r_0 = k_p p_{A_0}^2 p_{B_0}$，可求得 $k_p = 4.90\times10^{-10}\,\text{Pa}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

9. (1) $c_{B_0} \gg c_{A_0}$，$c_B \approx c_{B_0}$ = 常数，故有 $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$，$k_1 = kc_{B_0}$，$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y} = 47.5\,\text{s}$；(2) 由于反应按计量系数比(1:2)，故任何时刻，$c_B = 2c_A$，$-\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A^2$，积分上式可得：$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = 2kt$

$$t = \frac{1}{2k}\left(\frac{1}{0.75c_{A_0}} - \frac{1}{c_{A_0}}\right) = 5.50\times10^4\,\text{s}$$



$t = 0$ $\quad a_0 \quad b_0 \quad 0$

$t = t$ $\quad a_0 - x \quad b_0 - \frac{1}{2}x \quad x$

$$r = \frac{1}{2}\frac{dx}{dt} = k_2(a_0 - x)\left(b_0 - \frac{1}{2}x\right) \qquad (1)$$

积分(1)式可得：

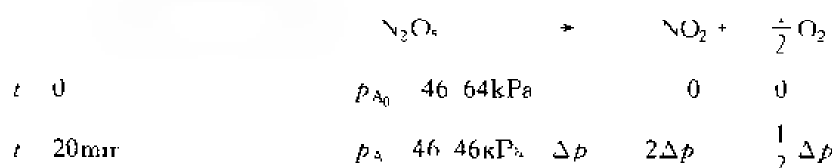
$$\frac{1}{2b_0 - a_0}\ln\frac{a_0\left(b_0 - \frac{1}{2}x\right)}{b_0(a_0 - x)} = k_2 t \qquad (2)$$

$a_0 = [NO_2]_0 = 5.00\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$b_0 = [F_2]_0 = 7.5\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

将 a_0、n_0、k_2 值及 $t=10s$ 代入 (2) 式，可求得，$x=4.92\times10^{-?}\ mol\cdot dm^{-3}$

反应 10s 后，NO_2、F_2、NO_2F 的物质的量分别为 $n(NO_2)=0.032mol$，$n(F_2)=2.02mol$，$n(NO_2F)=1.97mol$

11. 若不考虑的二聚反应，则

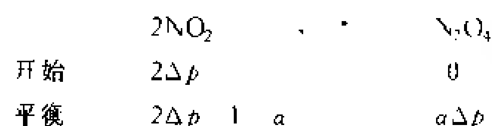


$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$t=0$　　$p_{A_0}=46.64kPa$　　0　　0

$t=20min$　　$p_A=46.46kPa-\Delta p$　　$2\Delta p$　　$\frac{1}{2}\Delta p$

进一步考虑 NO_2 的二聚反应



$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

开始　　$2\Delta p$　　0

平衡　　$2\Delta p(1-\alpha)$　　$\alpha\Delta p$

则 20min 的总压为 $p=46.46kPa-\Delta p+\frac{1}{2}\Delta p+2\Delta p(1-\alpha)+\alpha\Delta p$

整理上式得：　$1.5\Delta p-\alpha\Delta p=69.13kPa-46.46kPa=22.67kPa$　　(1)

$$K=\frac{p(N_2O_4)/p^{\ominus}}{[p(NO_2)/p^{\ominus}]^2}=\frac{\alpha\Delta p/p^{\ominus}}{\left(\frac{2\Delta p(1-\alpha)}{p^{\ominus}}\right)^2}=\frac{\alpha}{4\frac{\Delta p}{p^{\ominus}}(1-\alpha)^2}=1405 \quad (2)$$

式 (1)、式 (2) 联立，解得 $\alpha=0.98$，$\Delta p=43.58kPa$

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A_0}}{p_A}=0.139min^{-1}$$

12. $t_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln2}{k_c(H^+)}$，$k=\frac{\ln2}{t_{\frac{1}{2}}c(H^+)}$，$k(300K)=0.231min^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot dm^3$，$k(310K)=4.62min^{-1}\cdot mol^{-1}\cdot dm^3$，$\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$，$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=231.65kJ\cdot mol^{-1}$

13. $t_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln2}{k}=\frac{\ln2}{A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}=\frac{\ln2}{A}\exp\frac{E_a}{RT}$，$t'_{\frac{1}{2}}=\frac{\ln2}{A}\exp\frac{E_a}{RT'}$，设指前因子和活化能不随温度而变，则 $\frac{t_{\frac{1}{2}}}{t'_{\frac{1}{2}}}=\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)\right]$，$t'_{\frac{1}{2}}=t_{\frac{1}{2}}\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T}\right)\right]=4.75s$

14. 一级反应速率方程积分式为：$\ln\frac{c_0}{c}=kt$，故 10min 转化率达到 90% 的速率常数即为：$k_2=\frac{\ln\frac{c_0}{0.1c_0}}{10\times60}=3.8\times10^{-3}s^{-1}$，根据阿累尼乌斯公式

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)，得\ T_2=520K$$

15. (a) 据已知数据可得：

$10^3/(T/K)$	3.66	3.41	3.19	3.00
$\lg(k/s^{-1})$	6.39	5.10	4.02	3.04

对阿累尼乌斯公式 $k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

或　　$$\lg k=\lg A-\frac{E_a}{2.303RT} \quad (1)$$

作线性拟合(图略)，可得到直线的斜率和截距分别为 5.06×10^3 和 14.13，故有

$$\frac{E_a}{2.303RT} = 5.06\times10^3, E_a = 96.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\lg A/\text{s}^{-1} = 12.13, A = 1.35\times10^{12}\text{s}^{-1}$$

(b) 由 k 的量纲为 s^{-1} 知，反应为一级反应，将 E_a、A 值代入 (1) 式：

$$\lg k/\text{s}^{-1} = 12.13 - \frac{5.06\times10^3}{T/\text{K}}$$

$T = 373.2\text{K}$ 时，$k_1 = 3.73\times10^{-2}\text{s}^{-1}$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln2}{k_1} = \frac{\ln2}{3.73\times10^{-2}\text{s}^{-1}} = 18.6\text{s}$$

16. $-\dfrac{d[A]}{dt} = k_n[A]^n$ (1)

当 $n\neq1$ 时，积分 (1) 式可得

$$\frac{[A]^{1-n}-[A]_0^{1-n}}{1-n} = k_nt \quad (2)$$

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right)^{1-n} = 1+[A]_0^{n-1}(n-1)k_nt \quad (3)$$

根据分数寿期定义，$\dfrac{[A]}{[A]_0} = 1-\alpha$，代入 (3) 式

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{(n-1)k_n}[A]_0^{1-n} = t_\alpha$$

$$\ln t_\alpha = \ln\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{(n-1)k_n} - (n-1)\ln[A]_0$$

$n=1$ 时，积分 (1) 时可得，$\ln\dfrac{[A]}{[A]_0} = -k_1t$，$t_\alpha = -\dfrac{\ln(1-\alpha)}{k_1}$

17. (1) 由半衰期与起始压力成反比，可以推断为二级反应

(2) $k_1 = \dfrac{1}{t_{\frac{1}{2}}p_{A_0}} = \dfrac{1}{1520\times294}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$，$k_2 = \dfrac{1}{t_{\frac{1}{2}}p_{A_0}} = \dfrac{1}{360\times212}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \quad E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}, E_a = 232.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k_0 = ke^{E_a/RT} = 7.91\times10^{6}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

18. (1) 因 $\lg k = \lg k_0 - \dfrac{E_a}{2.303R}\dfrac{1}{T}$

$$E_a = 254.466\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 27℃ 时，即 300K，$k = 1.995\times10^{-3}\text{s}^{-1}$



$$C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$$

$t=0$	$p_{A_0}=26.66\text{kPa}$	0	0
$t=t$	$p_A = p_{A_0}-\Delta p$	Δp	Δp

$p_总 = p_{A_0}+\Delta p = 46.66\text{kPa} = 26.66\text{kPa}+\Delta p$

$\Delta p = 20.00\text{kPa}$ $\quad p_A = p_{A_0}-\Delta p = 6.66\text{kPa}$

$$t = \frac{1}{k}\ln p_{A_0}/p_A = 6.95\times10^2\text{s}$$



19. 反应 $\quad ClCOOCCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$

$t=0$	p_0	0
$t=t$	p_0-p_x	$2p_x$
$t=\infty$	0	$p_\infty=2p_0$

$T=553\text{K}$ 时，$p_0 = p_\infty/2 = \dfrac{1}{2}\times4.007\times10^3\text{Pa} = 2.003\times10^3\text{Pa}$

$$p_x = p_总 - p_0 = 4.72\times10^2\text{Pa}$$

$$p = p_0 - p_t = p_\infty - p_{总} = 1.532 \times 10^3\,\text{Pa}$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{p_0}{p_1} = 5.90 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}$$

$$T = 578\text{K 时},\ p_0 = \frac{1}{2} \times 3.554 \times 10^3\,\text{Pa} = 1.777 \times 10^3\,\text{Pa}$$

$$p_t = 2.838 \times 10^3\,\text{Pa} - 1.777 \times 10^3\,\text{Pa} = 1.061 \times 10^3\,\text{Pa}$$

$$p = 3.554 \times 10^3\,\text{Pa} - 2.838 \times 10^3\,\text{Pa} = 7.16 \times 10^2\,\text{Pa}$$

$$k_2 = 2.82 \times 10^{-3}\,\text{s}^{-1}$$

由于
$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\,\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

故
$$E = 1.69 \times 10^2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

20.



$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

	A	B
$t = 0$	a	0
t	$a - x$	x

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2 x$$

积分得:
$$\ln\left[\frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_2)x}\right] = (k_1 + k_2)t$$

将 $a - x = x = a/2$ 代入上式,得A和B浓度相等时的时间为

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2}\ln\frac{2k_1}{k_1 - k_2}$$

当 t 以秒(s)为单位,则 k_1、k_2 的单位为 s^{-1}。

21.



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \tag{1}$$

根据物料平衡,$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$

或
$$[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A] \tag{2}$$

将式(2)代入式(1)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0 - [A]) = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0) \tag{3}$$

积分式(3),经整理得:

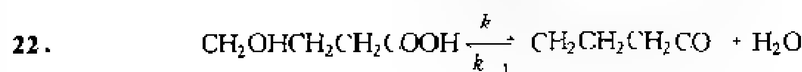
$$[A] = \frac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}} + \frac{(k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0)\exp[-(k_1 + k_{-1})t]}{k_1 + k_{-1}}$$

当 $t \to \infty$ 时,$[A]_\infty = \dfrac{k_{-1}([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}}$

$$[B]_\infty = [A]_0 + [B]_0 - [A]_\infty = \frac{k_1([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_{-1}}$$

$$\frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

22.



$$CH_2OHCH_2CH_2COOH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_2CH_2CH_2CO(\text{—O—}) + H_2O$$

$t = 0$	a	0
$t = t$	$a - x$	x

体系达平衡时
$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e} \tag{1}$$

或 $k_1 \quad \frac{a}{\,} \quad \frac{x_e}{t} k$ (2)

则 $\frac{dx}{dt} \quad k \quad x \quad k \quad$ (3)

将式 (2) 代入式 (3) 并整理后得

$$\frac{dx}{\left(\quad \frac{x}{x_e} \right)} = ak_1 dt \tag{4}$$

积分式 (4) 后可得 $k_1 \quad \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{x_e \quad x}$ (5)

将已知实验数据代入式 (5) 求 k 并取平均值，得到：

$$\bar{k}_1 \quad 1\ 14 \times 10^{\ 4} s^{-1}$$

由式 (1) 可得 $K = 2\ 68$

$$k \quad \frac{k_1}{K} \quad 4\ 25 \times 10^5 s^{-1}$$

23. 此可逆反应的动力学方程为 $\frac{dx}{dt} \quad k_1 (a \quad x) \quad k_2 x$

积分上式 $$\int_0 \frac{dx}{k\ (a \quad x) \quad k_2 x} \quad \int_0^t dt$$

得 $$\ln \frac{a}{a \quad \frac{k_1 + k_2}{k_1} x} \quad (k_1 + k_2) t \tag{1}$$

反应达平衡时，$\frac{dx}{dt}$ 0，$CS(NH_2)_2$ 的浓度 $x = x_e$，此时正向反应速度等于逆向反应速度，

即 $$k_1 (a - x_e) \quad k_2 x_e$$

$$a \quad \frac{k_1 + k_2}{k_1} x_e$$

代入式 (1) 得 $$\ln \frac{x_e}{x_e \quad x} \quad (k_1 + k_2)\ t \tag{2}$$

又因 $$K \quad \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{x_e}{a \quad x_e}$$

设 NH_4CNS 初始浓度 a 1，则 $\frac{x_e}{1 \quad x_e} \quad \frac{k_1}{k_2} \quad \frac{2\ 5 \times 10^{\ 4} s}{7\ 3 \times 10^{\ 4} s}$

解得 x_e 0.255

由式 (2) 将 x_e 值代入解得 x 0.113

则 NH_4CNS 的摩尔分数为 1 x 0 887

因 NH_4CNS 和 $CS(NH_2)_2$ 互为异构体，其分子量相同，故 NH_4CNS 的摩尔分数与质量分数相同，即 NH_4CNS 的质量含量为 88.7%

24. (1) 298K 此可逆反应的平衡常数 $K_p \quad \frac{k}{k_2} \quad 5.0 \times 10^3 p^{\ominus}$

(2) 因为 $E - \frac{2.303RTT'}{T' \quad T} \lg \frac{k}{k}$，所以 E 52 72kJ·mol^{-1}，$E_2 - 52.72$kJ·mol^{-1}

(3) $\Delta H \quad E_1 \quad E_2 \quad 0$

(4) A g B g + C g

t 0 p_0 0 0

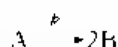
t t p_0 p p p

由 p_0 $1p$，p $p_0 + p$ 1 5p 得 p 0 5p，因此总压力达 1 5p 的时间 t 就是 A 的半衰期 t。

反应的速度方程为 $\frac{dp}{dt} \quad k_1 \quad p \quad p \quad k_2 p^2$

由题给数据知 $k_1 \gg k_2$，故可忽略逆反应而得一级反应的速度方程，因而即得总压力达到 $1.5p$ 的时间为 $t = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 208\text{s}$

25. (1) 平行反应：





$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$，$\frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A]$，$\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A]$，解得 $[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$

$\frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$，$[B] = \frac{2k_1[A]_0}{k_1+k_2}(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$，$[C] = [D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2}(1 - e^{-(k_1+k_2)t})$。(2) 因为 $k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}$，$k_2 = A_2 e^{-E_2/RT}$

式中 A_1、A_2 分别为二反应的指前因子，而 $A_1 \approx A_2$（均为物质A的气相分解）

所以 $\frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}}$，$\ln\frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_1 - E_2}{RT}$，设在 298～573K 范围内，$E_1$、$E_2$ 皆为常数，则，$\lg\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{573\text{K}} = \frac{298}{573}\lg\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{298\text{K}} = 0.718$，$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)_{573\text{K}} = 5.22$

26. 由题给条件可得 $\frac{dc_F}{dt} = k_1 c_A^0$　$dc_F = k_1 dt$

$$\frac{dc_G}{dt} = k_2 c_A \qquad dc_G = k_2 c_A dt$$

$$\frac{dc_H}{dt} = k_3 c_A^2 \qquad dc_H = k_3 c_A^2 dt$$

设在 t 时刻G在产物中的含量 x 为：

$$x = \frac{dc_G}{dc_F + dc_G + dc_H} = \frac{k_2 c_A dt}{k_1 dt + k_2 c_A dt + k_3 c_A^2 dt}$$

将 $k_1 = 1\text{mol·dm}^{-3}\text{·s}^{-1}$，$k_2 = 2\text{s}^{-1}$，$k_3 = 1\text{mol}^{-1}\text{·dm}^3\text{·s}^{-1}$ 代入得 $x = \frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}$

对 c_A 求导得 $\frac{dx}{dc_A} = \frac{2}{(1 + c_A)^2} - \frac{4c_A}{(1 + c_A)^3} = 0$　$c_A = 1\text{mol·dm}^{-3}$

$x = 50\%$

因 $-dc_A = dc_F + dc_G + dc_H$，因此有

$$x = \frac{dc_G}{dc_F + dc_G + dc_H} = -\frac{dc_G}{dc_A} = \frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}$$

$$dc_G = -\frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}dc_A \qquad c_G = -\int_2^0 \frac{2c_A}{(1 + c_A)^2}dc_A$$

$$c_G = \left[2\ln(1 + c_A) + \frac{2}{1 + c_A}\right]_0^2 = 0.864\text{mol·dm}^{-3}$$

27. 根据题给机理，可得下列三个速率方程：

$$-\frac{d[(CH_3)_2CO]}{dt} = k_1[(CH_3)_2CO] \tag{1}$$

$$\frac{d[CH_2CO]}{dt} = k_1[(CH_3)_2CO] - k_2[CH_2CO] \tag{2}$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{1}{2}k_2[CH_2CO] \tag{3}$$

将式 (1) 积分得 $[(CH_3)_2CO] = [(CH_3)_2CO]_0 e^{-k_1 t}$ (4)

其中 $[(CH_3)_2CO]_0$ 为丙酮的初始浓度

将式 (4) 代入式 (2) 得 $\frac{d[CH_2CO]}{dt} = k_1[(CH_3)_2CO]_0 e^{-k_1 t} - k_2[CH_2CO]$

解此微分方程得 $[CH_2CO] = [(CH_3)_2CO]_0 \dfrac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ (5)

而 $[(CH_3)_2CO]_0 = [(CH_3)_2CO] + [CH_2CO] + 2[C_2H_4]$

将式（4）、式（5）代入此式，整理得

$$[C_2H_4] = \frac{1}{2}[(CH_3)_2CO]_0\left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2 t}\right] \quad (6)$$

式（4）、式（5）、式（6）即为所求之解

28. (1) $t_m = \dfrac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = 6.93\text{min}$；(2) $c_A = c_{A_0}e^{-k_1 t} = 0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_B = c_{A_0}\left(\dfrac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = 0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$c_C = c_{A_0} - c_A - c_B = 0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

29. $-\dfrac{dc(N_2O)}{dt} = k_1 c^2(N_2O) - k_{-1}c(N_2O)c(N_2O^*)$ (1)

对 N_2O^* 作稳态近似

$$\frac{dc(N_2O^*)}{dt} = k_1 c^2(N_2O) - k_{-1}c(N_2O)c(N_2O^*) - k_2[N_2O^*] = 0$$

$$c(N_2O^*) = \frac{k_1 c^2(N_2O)}{k_2 + k_{-1}c(N_2O)} \quad (2)$$

将式（2）代入式（1）得

$$-\frac{d(N_2O)}{dt} = k_1 c^2(N_2O) - \frac{k_{-1}c(N_2O)k_1 c^2(N_2O)}{k_2 + k_{-1}c(N_2O)} = k_1 c^2(N_2O)\left(1 - \frac{k_{-1}c(N_2O)}{k_2 + k_{-1}c(N_2O)}\right)$$

$$= \frac{k_1 k_2 c^2(N_2O)}{k_2 + k_{-1}c(N_2O)} = \frac{k_1 c^2(N_2O)}{1 + \dfrac{k_{-1}}{k_2}c(N_2O)} = \frac{k_1 c^2(N_2O)}{1 + k' c(N_2O)}$$

由机理推导出的速率方程与实验结果一致，该机理可能成立。

30. $\dfrac{dc(COCl_2)}{dt} = k_4 c(COCl)c(Cl_2) - k_5 c(COCl_2)c(Cl)$ (1)

对活泼中间产物 COCl 和 Cl 作稳态近似，可得

$$\frac{dc(COCl)}{dt} = k_2 c(Cl)c(CO)c(M) - k_3 c(COCl)c(M) - k_4 c(COCl)c(Cl_2)$$

$$+ k_5 c(COCl_2)c(Cl) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dc(Cl)}{dt} = k_1 c(Cl_2)c(M) - k_2 c(Cl)c(CO)c(M) + k_3 c(COCl)c(M)$$

$$+ k_4 c(COCl)c(Cl_2) - k_5 c(COCl_2)c(Cl) - k_6 c^2(Cl)c(M) = 0 \quad (3)$$

式（2）+式（3）得 $k_1 c(Cl_2)c(M) - k_6 c^2(Cl)c(M) = 0$

$$c(Cl) = \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} c^{\frac{1}{2}}(Cl_2) \quad (4)$$

将式（4）代入式（2）得

$$\frac{dc(COCl_2)}{dt} = k_4\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} c^{\frac{3}{2}}(Cl_2)\frac{k_2 c(CO)c(M) + k_5 c(COCl_2)}{k_3 c(M) + k_4 c(Cl_2)} - k_5\left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{\frac{1}{2}} c(COCl_2)c^{\frac{1}{2}}(Cl_2)$$

31. (1) $\dfrac{dc(O_2)}{dt} = k_2 c(NO_2)c(NO_3)$ (1)

对中间产物 NO_3 和 NO 作稳态近似，得

$$\frac{dc(NO_3)}{dt}=k_1c(N_2O_5)-k_{-1}c(NO_2)c(NO_3)-k_2c(NO_2)c(NO_3)-k_3c(NO)c(NO_3)=0 \quad (2)$$

$$\frac{dc(NO)}{dt}=k_2c(NO_2)c(NO_3)-k_3c(NO)c(NO_3)=0 \quad (3)$$

由式(3)得 $k_2c(NO_2)c(NO_3)=k_3c(NO)c(NO_3)$ (4)

将式(4)代入式(2)，得 $k_1c(N_2O_5)=(k_{-1}+2k_2)c(NO_2)c(NO_3)$

$$c(NO_2)c(NO_3)=\frac{k_1}{k_{-1}+2k_2}c(N_2O_5) \quad (5)$$

将式(5)代入式(1)得，$\frac{dc(O_2)}{dt}=\frac{k_1k_2}{(k_{-1}+2k_2)}c(N_2O_5)=kc(N_2O_5)$。

(2) $t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x_A}=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-0.8}=\frac{1}{k}\ln5$，$t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k}\ln2$，二式相比得

$$t=t_{\frac{1}{2}}\frac{\ln5}{\ln2}=794\text{min}$$

32. 分别对 CH_3 及 CH_2CHO 进行稳态假设，可得

$$\frac{d[CH_3]}{dt}=k_1[CH_3CHO]-k_2[CH_3][CH_3CHO]+k_3[CH_2CHO]-2k_4[CH_3]^2=0 \quad (1)$$

$$\frac{d[CH_2CHO]}{dt}=k_2[CH_3][CH_3CHO]-k_3[CH_2CHO]=0 \quad (2)$$

式(1)、式(2)联立解得 $[CH_3]=\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{1}{2}}$ (3)

则 $\frac{d[CH_4]}{dt}=k_2[CH_3][CH_3CHO]=k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]$

$$=k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}=k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

由式(4)知 $k=k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$，$\ln k=\ln k_2+\frac{1}{2}\ln k_1-\frac{1}{2}\ln k_4-\frac{1}{2}\ln2$，$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{d\ln k_2}{dT}+\frac{1}{2}\frac{d\ln k_1}{dT}-\frac{1}{2}\frac{d\ln k_4}{dT}$，故

$$E_a=E_2+\frac{1}{2}E_1-\frac{1}{2}E_4=48\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

33. (1) 由于第二步为慢步骤，故 $\frac{dc_{AB}}{dt}=k_2c_A^2c_{B_2}$①，根据第一步平衡得 $c_A^2=Kc_{A_2}$②，因此 $\frac{dc_{AB}}{dt}=k_2Kc_{A_2}c_{B_2}$③，式③中的 $k=k_2K$；(2) 当初始浓度 $c_{A_2}=c_{B_2}=c_0$ 时，式③中速率方程的积分式为

$kt=\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}$（$c$ 为 t 时的浓度），则 $t_{\frac{1}{2}}=\frac{1}{k}\left(\frac{1}{\frac{c_0}{2}}-\frac{1}{c_0}\right)=\frac{1}{kc_0}$；(3) 已知 $\frac{(t_{\frac{1}{2}})_2}{(t_{\frac{1}{2}})_1}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{1}{10}$，设 E_a 及指前因子 A 在此温度范围内为常数，则 $\ln\frac{k_1}{k_2}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$，$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=91.89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，由 $k=k_2K$ 可得，$RT^2\frac{d\ln k}{dT}=RT^2\frac{d\ln k_2}{dT}+RT^2\frac{d\ln K}{dT}$，即 $E_a=E_2+\Delta H=E_2+Q$，故 $E_2=E_a-Q=50.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

34. 因为反应式(2)为决速步，决定总反应的速度，$-\frac{dc(H_2O_2)}{dt}=k'c(H_2O_2)c(KI)$，KI 是催化剂，在反应进程中其浓度为常数，并令 $k=k'c(KI)$，$-\frac{dc(H_2O_2)}{dt}=kc(H_2O_2)$，积分上式得：$\ln\frac{c(H_2O_2)_0}{c(H_2O_2)}=kt$ (4)，令 $t=0$ 时，$c(H_2O_2)_0=\frac{n_0}{V}$，$t=t$ 时，$c(H_2O_2)=\frac{n_0-n}{V}$，式中 V 为溶液体积，代入(4)式得：$\ln\frac{n_0}{n_0-n}=kt$，

$k=\frac{2.303}{t}\lg\frac{n_0}{n_0-n}$ (5)

因	H_2O_2	$\rightarrow$ H_2O	$+\frac{1}{2}O_2$
$t=0$	n_0	0	0
$t=t$	n_0-n	n	$\frac{1}{2}n$
$t=\infty$	0	$n_\infty=n_0$	$\frac{1}{2}n_\infty=\frac{1}{2}n_0$

设氧气为理想气体，$pV=nRT$，当 p、T 一定时，$n\propto V$，$\frac{n}{n_0}=\frac{V}{V_\infty}$，代入(5)式，则 $k=\frac{2.303}{t}\lg\frac{n_0}{n_0-n}=\frac{2.303}{t}\lg\frac{V_\infty}{V_\infty-V}$

35. 设 $[Br\cdot]$ 和 $[H\cdot]$ 均已达稳态，根据反应历程(b)，则有 $\frac{d[Br\cdot]}{dt}=2k_1[Br_2][M]-k_2[H_2][Br\cdot]+k_3[Br_2][H\cdot]-2k_4[Br\cdot]^2[M]+k_5[HBr][H\cdot]=0$ (1)

$$\frac{d[H\cdot]}{dt}=k_2[H_2][Br\cdot]-k_3[Br_2][H\cdot]-k_5[HBr][H\cdot]=0 \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)可得

$$2k_1[Br_2][M]=2k_4[Br\cdot]^2[M]$$

$$[Br\cdot]=\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式(3)代入式(2)，得 $[H\cdot]=\frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[Br_2]+k_5[HBr]}$

故 $$\frac{d[HBr]}{dt}=k_2[Br\cdot][H_2]+k_3[H\cdot][Br_2]-k_5[HBr][H\cdot] \quad (4)$$

将式(2)、式(3)代入式(4)，整理得

$$\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{3}{2}}}{k_3[Br_2]+k_5[HBr]}=\frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1+\frac{k_5[HBr]}{k_3[Br_2]}} \quad (5)$$

应用稳态假设于反应历程(a)，可得 $\frac{d[HBr]}{dt}=2k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$ (6)

显然式(6)是式(5)的一种特例，当反应刚开始，即 $[HBr]_0=0$ 时，式(5)即可简化为式(6)。

36. (a)根据反应速率简单碰撞理论，碰撞频率为：

$Z_{AB}=\pi D_{AB}^2L^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]$，$\ln Z_{AB}=\ln(\pi D_{AB}^2L^2\sqrt{\frac{8R}{\pi\mu}}[A][B])+\frac{1}{2}\ln T$，$\frac{d\ln Z_{AB}}{dT}=\frac{1}{2T}$，或 $\frac{dZ_{AB}}{Z_{AB}}=\frac{dT}{2T}$，当温度变化范围不很大时，近似地有 $\frac{\Delta Z_{AB}}{Z_{AB}}=\frac{\Delta T}{2T}$，如 $T=298.2K$，$\Delta T=10.0K$ 则 $\frac{\Delta Z_{AB}}{Z_{AB}}=\frac{10.0K}{2\times298.2K}=1.70\%$，(b)碰撞时在分子的连心线上的相对平动能超过 E_c 的活化分子在所有分子中占的分数为，$q=\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$，$\frac{d\ln q}{dT}=\frac{E_c}{RT^2}$，$\frac{dq}{q}=\frac{E_c}{RT^2}dT$，当 $E_c=80.0kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta T=10.0K$ 时，$\frac{\Delta q}{q}=\frac{E_c}{RT^2}\Delta T=108\%$，(c)上述计算结果可看到，温度升高时，碰撞频率的增加并不明显，而活化分子数成倍地增加，由此可知，温度升高使反应速率增大，其原因主要是由于活化分子数的显著增加。而碰撞频率的影响甚微。

37. 由过渡态理论 $k=\frac{k_BT}{h}K_c^{\neq}$，由活化能定义 $E_a=RT^2\frac{d\ln k}{dT}=RT^2\left[\frac{1}{T}+\left(\frac{\partial\ln K_c^{\neq}}{\partial T}\right)_V\right]=RT+\Delta_rU_m^{\neq}=RT+\Delta_rH_m^{\neq}-\Delta(pV)$；(a)对凝聚相反应，$\Delta(pV)$ 很小，故有 $E_a=RT+\Delta_rH_m^{\neq}$；(b)若气体为理

想气体，则 $pV=nRT$，$\Delta(pV)=\sum_B\nu_B^{\neq}RT$，上式中$\sum_B\nu_B^{\neq}$是反应物形成络合物时气态物质的物质量的变化，即$\sum_B\nu_B^{\neq}=1-n$，$E_a=RT+\Delta_r H_m^{\neq}-(1-n)RT=\Delta_r H_m^{\neq}+nRT$

38. 因为是一级反应，两个温度下的速率常数分别为：$k_1=2.003\times10^{-4}s^{-1}$，$k_2=1.308\times10$ [illegible] s^{-1}，根据$\ln\frac{k_2}{k_1}=-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$求得$E_a=351.4kJ\cdot mol^{-1}$，此反应为单分子反应$E_a=\Delta_r H_m^{\neq}+RT$，求得$\Delta_r H_m^{\neq}=348.6kJ\cdot mol^{-1}$，根据公式$k=\frac{k_BT}{h}K^{\neq}$的等价式$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\neq}}{RT}\right)$，代入$T=333.2K$，$k=2.003\times10^{-4}s^{-1}$，求得$\Delta_r G_m^{\neq}=105.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，则$\Delta_r S_m^{\neq}=\frac{\Delta_r H_m^{\neq}-\Delta_r G_m^{\neq}}{T}=730kJ\cdot mol^{-1}$

39. $H_2+Cl_2\xrightarrow{h\nu}2HCl$，容器中$Cl_2$的物质的量，反应前$n=\frac{pV}{RT}=2.045\times10^{-2}mol$，反应后$n=5.4\times10^{-4}mol$，$Cl_2$反应的物质的量为$n-n=0.01991mol$，因而生成HCl为$2\times0.01991=0.03982mol$，$E_m=\frac{Lhc}{\lambda}=2.99\times10^5J\cdot mol^{-1}$，因吸收6.276J能量生成0.03982mol的HCl，故吸收1爱因斯坦生成，$\frac{0.03982mol\times2.99\times10^5}{6.276}=1879mol$ HCl；每吸收1光量子约生成2×10^3个HCl分子



40. $(CH_3)_2CO+h\nu\longrightarrow C_2H_6+CO$

$t=0$	p_0	0	0
$t=7h$	p_0-x	x	x

$p=p_0+x$，$x=p-p_0=2.2kPa$，分解产生的C_2H_6或CO的物质的量为，$n=\frac{pV}{RT}=\frac{xV}{RT}=4.73\times10^{-5}mol$，被吸收光子的物质的量为，$\frac{0.915E\cdot t}{u}=\frac{0.915E\cdot t}{\frac{0.1197}{\lambda}J\cdot m\cdot mol^{-1}}=2.90\times10^{-4}mol$，$\phi=\frac{产物生成的物质的量}{吸收光子物质的量}=0.163$

附　　录

附录 1　物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵和摩尔热容（100kPa）

（1）单质和无机物

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K)	$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K)	$S_m^\ominus$ (298K)	$C_{p,m}^\ominus$ (298K)	$C_{p,m}^\ominus=a+bT+c'T^2$ 或 $C_{p,m}^\ominus=a+bT+cT^{-2}$				
					a	$b\times10^3$	$c'\times10^6$	$c\times10^{-5}$	适用温度范围
	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}$	$J\cdot K\cdot mol^{-1}$	K
Ag(s)	0	0	42.712	25.48	23.97	5.284		0.25	293~1234
Ag_2CO_3(s)	−506.14	437.09	167.36						
Ag_2O(s)	30.56	10.82	121.71	65.57					
Al(s)	0	0	28.315	24.35	20.67	12.38			273~931.7
Al(g)	313.80	273.2	164.553						
Al_2O_3(α)	1669.8	2213.16	0.986	79.0	92.38	37.535		26.861	27~1937
$Al_2(SO_4)_3$(s)	3434.98	3728.53	239.3	259.4	368.57	61.92		113.47	298~1100
Br(g)	111.884	82.396	175.021						
Br_2(g)	30.71	3.109	245.455	35.99	37.20	0.690		1.188	300~1500
Br_2(l)	0	0	152.3	35.6					
C(g)	718.384	672.942	158.101						
C(金刚石)	1.896	2.866	2.439	6.07	9.12	13.22		6.19	298~1200
C(石墨)	0	0	5.694	8.66	17.15	4.27		8.79	298~2300
CO(g)	110.525	137.285	198.016	29.142	27.6	5.0			290~2500
CO_2(g)	393.511	394.38	213.76	37.120	44.14	9.04		8.54	298~2500
Ca(s)	0	0	41.63	26.27	21.92	14.64			273~673
CaC_2(s)	62.8	67.8	70.2	62.34	68.6	11.86		8.66	298~720
$CaCO_3$(方解石)	−1206.87	−1128.70	92.8	81.83	104.52	21.92		25.91	298~1200
$CaCl_2$(s)	795.0	750.2	113.8	72.63	71.88	12.72		−2.51	298~1055
CaO(s)	635.6	604.2	39.7	48.53	43.83	4.52		6.52	298~1800
$Ca(OH)_2$(s)	986.5	896.89	76.1	84.5					
$CaSO_4$(硬石膏)	1432.68	1320.24	106.7	97.65	77.49	91.92		6.561	273~1373
Cl^-(aq)	167.456	131.168	55.10						
Cl_2(g)	0	0	222.948	33.9	36.69	1.05		2.523	273~1500
Cu(s)	0	0	33.32	24.47	24.56	4.18		1.201	273~1357
CuO(s)	155.2	127.1	43.51	44.4	38.79	20.08			298~1250
Cu_2O(α)	166.69	146.33	100.8	69.8	62.34	23.85			298~1200
F_2(g)	0	0	203.5	31.46	34.69	1.84		3.35	273~2000
Fe(α)	0	0	27.15	25.23	17.28	26.69			273~1041
$FeCO_3$(s)	747.68	673.84	92.8	82.13	48.66	112.1			298~885
FeO(s)	266.52	244.3	54.0	51.1	52.80	6.242		3.188	273~1173

续表

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (298K) kJ·mol^{-1}	$\Delta_f G_m^{\ominus}$ (298K) kJ·mol^{-1}	$S_m^{\ominus}$ (298K) J·K^{-1}·mol^{-1}	$c_{p,m}^{\ominus}$ (298K) J·K^{-1}·mol^{-1}	$c_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2$ 或 $c_{p,m}^{\ominus} = a + bT + c'T^{-2}$: a J·K^{-1}·mol^{-1}	$b \times 10^3$ J·mol^{-1}·K^{-2}	$c \times 10^6$ J·mol^{-1}·K^{-3}	$c' \times 10^{-5}$ J·K·mol^{-1}	适用温度范围 K
$Fe_2O_3(s)$	-822.1	-741.0	90.0	104.6	97.74	17.13		-12.887	298~1100
$Fe_3O_4(s)$	-117.1	1014.1	146.4	143.42	167.03	78.91		-41.88	298~1100
$H(g)$	217.94	203.122	114.724	20.80					
$H_2(g)$	0	0	130.695	28.83	29.08	-0.84	2.00		300~1500
$D_2(g)$	0	0	144.884	29.20	28.577	0.879	1.958		298~1500
$HBr(g)$	-36.24	-53.22	198.60	29.12	26.15	5.86		1.09	298~1600
$HBr(aq)$	120.92	-102.80	80.71						
$HCl(g)$	-92.311	-95.265	186.786	29.12	26.53	4.60		1.90	298~2000
$HCl(aq)$	167.44	-131.17	55.10						
$H_2CO_3(aq)$	-698.7	-623.37	191.2						
$HI(g)$	-25.94	-1.32	206.42	29.12	26.32	5.94		0.92	298~1000
$H_2O(g)$	-241.825	-228.577	188.823	33.571	30.12	11.30			273~2000
$H_2O(l)$	-285.838	-237.142	69.940	75.296					
$H_2O(s)$	-291.850	(-234.03)	(39.4)						
$H_2O_2(l)$	-187.61	-118.04	102.26	82.29					
$H_2S(g)$	-20.146	-33.040	205.75	33.97	29.29	15.69			273~1300
$H_2SO_4(l)$	-811.35	(-866.4)	156.85	137.57					
$H_2SO_4(aq)$	-811.32								
$HSO_4(aq)$	-885.75	-752.99	126.86						
$I_2(s)$	0	0	116.7	55.97	40.12	49.79			298~386.8
$I_2(g)$	62.242	19.34	260.60	36.87					
$N_2(g)$	0	0	191.598	29.12	26.87	4.27			273~2500
$NH_3(g)$	-46.19	-16.603	192.61	35.65	29.79	25.48		-1.665	273~1400
$NO(g)$	89.860	90.37	210.309	29.861	29.58	3.85		-0.59	273~1500
$NO_2(g)$	33.85	51.86	240.57	37.90	42.93	8.54		-6.74	
$N_2O(g)$	81.55	103.62	220.10	38.70	45.69	8.62		-8.54	273~500
$N_2O_4(g)$	9.660	98.39	304.42	79.0	83.89	30.75		14.90	
$N_2O_5(g)$	2.51	110.5	342.4	108.0					
$O(g)$	247.521	230.095	161.063	21.93					
$O_2(g)$	0	0	205.138	29.37	31.46	3.39		-3.77	273~2000
$O_3(g)$	142.3	163.45	237.7	38.15					
$OH^-(aq)$	-229.940	-157.297	-10.539						
S(单斜)	0.29	0.096	32.55	23.64	14.90	29.08			368.6~392
S(斜方)	0	0	31.9	22.60	14.98	26.11			273~368.6
$S_2(g)$	124.94	76.08	227.76	32.55	36.11	1.09			273~2000
$S(g)$	222.80	182.27	167.825					-3.51	
$SO_2(g)$	-296.90	300.37	248.64	39.79	47.70	7.171		-8.54	298~1800
$SO_3(g)$	-395.18	-370.40	256.34	50.70	57.32	26.86		-13.05	273~900
$SO_4^{2-}(aq)$	-907.51	-741.90	17.2						

（2）有机化合物

在指定温度范围内恒压热容可用下式计算 $c_{p,m}^{\ominus} = a + bT + cT^2 + dT^3$

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (298K) kJ·mol⁻¹	$\Delta_f G_m^{\ominus}$ (298K) kJ·mol⁻¹	$S_m^{\ominus}$ (298K) J·K⁻¹·mol⁻¹	$c_{p,m}^{\ominus}$ (298K) J·K⁻¹·mol⁻¹	$c_{p,m}^{\ominus} = \varphi(T)$: a J·K⁻¹·mol⁻¹	$b \times 10^3$ J·mol⁻¹·K⁻²	$c \times 10^6$ J·mol⁻¹·K⁻³	$d \times 10^9$ J·mol⁻¹·K⁻⁴	适用温度范围 K
烃类									
CH_4(g)甲烷	-74.847	50.827	186.30	35.715	17.451	60.46	-1.117	-7.205	298～1500
C_2H_2(g)乙炔	226.748	209.200	200.928	43.928	23.460	85.768	-58.342	15.870	298～1500
C_2H_4(g)乙烯	52.283	68.157	219.56	43.56	4.197	154.590	-81.090	16.815	298～1500
C_2H_6(g)乙烷	-84.667	-32.821	229.60	52.650	4.936	182.259	-74.856	10.799	298～1500
C_3H_6(g)丙烯	20.414	62.783	267.05	63.89	3.305	235.860	117.600	22.677	298～1500
C_3H_8(g)丙烷	-103.847	-23.391	270.02	73.51	-4.799	307.311	-160.159	32.748	298～1500
C_4H_6(g) 1,3-丁二烯	110.16	150.74	278.85	79.54	-2.958	340.084	-223.689	56.530	298～1500
C_4H_8(g)1-丁烯	-0.13	71.60	305.71	85.65	2.540	344.929	-191.284	41.664	298～1500
C_4H_8(g) 顺-2-丁烯	-6.99	65.96	300.94	78.91	8.774	342.448	-197.322	34.271	298～1500
C_4H_8(g) 反-2-丁烯	-11.17	63.07	296.59	87.82	8.381	307.541	-148.256	27.284	298～1500
C_4H_8(g) 2-甲基丙烯	-16.90	58.17	293.70	89.12	7.084	321.632	-166.071	33.497	298～1500
C_4H_{10}(g)正丁烷	-126.15	-17.02	310.23	97.45	0.469	385.376	-198.882	39.996	298～1500
C_4H_{10}(g)异丁烷	134.52	20.79	294.75	96.82	-6.841	409.643	-220.547	45.739	298～1500
C_6H_6(g)苯	82.927	129.723	269.31	81.67	-33.899	471.872	-298.344	70.835	298～1500
C_6H_6(l)苯	49.028	124.597	172.35	135.77	59.50	255.01			281～353
C_6H_{12}(g)环己烷	-123.14	31.92	298.51	106.27	-67.664	679.452	-380.761	78.006	298～1500
C_6H_{14}(g)正己烷	-167.19	-0.09	388.85	143.09	3.084	565.786	-300.369	62.061	298～1500
C_6H_{14}(l)正己烷	-198.82	-4.08	295.89	194.93					
$C_6H_5CH_3$ 甲苯(g)	49.999	122.388	319.86	103.76	-33.882	557.045	-342.373	79.873	298～1500
$C_6H_5CH_3$ 甲苯(l)	11.995	114.299	219.58	157.11	59.62	326.98			281～382
$C_6H_4(CH_3)_2$ 邻二甲苯(g)	18.995	122.207	352.86	133.26	-14.811	591.136	-339.590	74.697	298～1500
$C_6H_4(CH_3)_2$ 邻二甲苯(l)	-24.439	110.495	246.48	187.9					
$C_6H_4(CH_3)_2$ 间二甲苯(g)	17.238	118.977	357.80	127.57	-27.384	620.870	-363.895	81.379	298～1500
$C_6H_4(CH_3)_2$ 间二甲苯(l)	-25.418	107.817	252.17	183.3					
$C_6H_4(CH_3)_2$ 对二甲苯(g)	17.949	121.266	352.53	126.86	25.924	60.670	-350.561	76.877	298～1500
$C_6H_4(CH_3)_2$ 对二甲苯(l)	-24.426	110.244	247.36	183.7					
含氧化合物									
HCOH 甲醛(g)	-115.90	-110.0	220.2	35.36	18.820	58.379	-15.606		291～1500
HCOOH 甲酸(g)	362.63	-335.69	251.1	54.4	30.67	89.20	-34.539		300～700
HCOOH 甲酸(l)	409.20	-345.9	128.95	99.04					
CH_3OH 甲醇(g)	-201.17	-161.83	237.8	49.4	20.42	103.68	-24.640		300～700
CH_3OH 甲醇(l)	-238.57	-166.15	126.8	81.6					

续表

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K)	$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K)	$S_m^\ominus$ (298K)	$c_{p,m}^\ominus$ (298K)	$c_{p,m}^\ominus=\varphi(T)$				
					a	$b\times10^3$	$c\times10^6$	$d\times10^6$	适用温度范围
	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}$	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-3}$	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-4}$	K
CH_2COH 乙醛(g)	166.36	133.67	265.8	62.8	31.054	121.457	36.577		298 - 1500
CH_3COOH 乙酸(l)	-487.0	-392.4	159.8	123.4	54.81	230			
CH_3COOH 乙酸(g)	-436.4	381.5	293.4	72.4	21.76	193.09	-76.78		300～700
C_2H_5OH 乙醇(l)	277.63	-174.36	160.7	111.46	106.52	165.7	575.3		283～348
C_2H_5OH 乙醇(g)	235.31	-168.54	282.1	71.1	20.694	-205.38	-99.809		300～1500
CH_3COCH_3 丙酮(l)	-248.283	-155.33	200.0	124.73	55.61	232.2			298～320
CH_3COCH_3 丙酮(g)	216.69	-152.2	296.00	75.3	22.472	201.78	-63.521		298～1500
$C_2H_5OC_2H_5$ 乙醚(l)	-273.2	-116.47	253.1		170.7				290
$CH_3COOC_2H_5$ 乙酸乙酯(l)	463.2	-315.3	259		169.0				293
C_6H_5COOH 苯甲酸(s)	-384.55	-245.5	170.7	155.2					
卤代烃									
CH_3Cl 氯甲烷(g)	-82.0	-58.6	234.29	40.79	14.903	96.2	-31.552		273～800
CH_2Cl_2 二氯甲烷(g)	-88	59	270.62	51.38	33.47	65.3			273～800
$CHCl_3$ 氯仿(l)	131.8	-71.4	202.9	116.3					
$CHCl_3$ 氯仿(g)	-100	-67	296.48	65.81	29.506	148.942	-90.713		273～800
CCl_4 四氯化碳(l)	-139.3	-68.5	214.43	131.75	97.99	111.71			273～330
CCl_4 四氯化碳(g)	-106.7	-64.0	309.41	85.51					
C_6H_5Cl 氯苯(l)	116.3	-198.2	197.5	145.6					
含氮化合物									
$NH(CH_3)_2$ 二甲胺(g)	-27.6	59.1	273.2	69.37					
C_5H_5N 吡啶(l)	78.87	159.9	179.1		140.2				293
$C_6H_5NH_2$ 苯胺(l)	35.31	153.35	191.6	199.6	338.28	-1068.6	2022.1		278～348
$C_6H_5NO_2$ 硝基苯(l)	15.90	146.36	244.3		185.4				293

附录 2　某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓（25℃）

化合物	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	化合物	$\Delta_c H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
CH_4 (g) 甲烷	-890.31	$C_{10}H_8$ (s) 萘	-5153.9
C_2H_2 (g) 乙炔	-1299.59	CH_3OH (l) 甲醇	-726.64
C_2H_4 (g) 乙烯	-1410.97	C_2H_5OH (l) 乙醇	1366.91
C_2H_6 (g) 乙烷	1559.84	C_6H_5OH (s) 苯酚	-3053.48
C_3H_8 (g) 丙烷	-2219.07	HCHO (g) 甲醛	-570.78
C_4H_{10} (g) 正丁烷	-2878.34	CH_3COCH_3 (l) 丙酮	1790.42
C_6H_6 (l) 苯	3267.54	$C_2H_5COC_2H_5$ (l) 乙醚	-2730.9
C_6H_{12} (l) 环己烷	-3919.86	HCOOH (l) 甲酸	-254.64
C_7H_8 (l) 甲苯	3925.4	CH_3COOH (l) 乙酸	-874.54

续表

化　合　物	$\Delta_c H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	化　合　物	$\Delta_c H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
C_6H_5COOH(晶)苯甲酸	−3226.7	CS_2(l)二硫化碳	−1076
$C_7H_6O_3$(s)水杨酸	−3022.5	$CO(NH_2)_2$(s)尿素	−634.3
$CHCl_3$(l)氯仿	−373.2	$C_6H_5NO_2$(l)硝基苯	−3091.2
CH_3Cl(g)氯甲烷	−689.1	$C_6H_5NH_2$(l)苯胺	−3396.2

注：化合物中各元素氧化的产物为 C→CO_2 (g)，H→H_2O (l)，N→N_2 (g)，S→SO_2（稀的水溶液）。

附录3　基本物理常量

常　　量	符　号	数　　值
真空中的光速	c	(2.99792458±0.000000012) ×10^8m·s^{-1}
元电荷（一个质子的电荷）	e	(1.60217733±0.00000049) ×10^{-19}C
Planck 常量	h	(6.6260755±0.0000040) ×10^{-34}J·s
Boltzmann 常量	k_B	(1.380658±0.000012) ×10^{-23}J·K^{-1}
Avogadro 常量	L	(6.022045±0.000031) ×10^{23}mol^{-1}
原子质量单位	1u = m(^{12}C) /12	(1.6605402±0.0000010) ×10^{-27}kg
电子的静止质量	m_e	9.10938×10^{-31}kg
质子的静止质量	m_p	1.67262×10^{-27}kg
真空介电常量	ε_0	8.854188×10^{-12}J^{-1}·C^2·m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	1.112650×10^{-10}J^{-1}·C^2·m^{-1}
Faraday 常量	F	(9.6485309±0.0000029) ×10^4C·mol^{-1}
摩尔气体常量	R	8.314510±0.000070J·K^{-1}·mol^{-1}